

**Untersuchungen zur thermischen Reaktivität von geometrisch fixierten Vinyloxiranen und Vinylcyclopropanen
Stereospezifische Synthese von anellierten Dihydrofuranen**

Inaugural-Dissertation

zur Erlangung der Doktorwürde
der Fakultät für Chemie und Pharmazie
der Albert-Ludwig-Universität zu Freiburg i. Br.

vorgelegt von
Wilhelm Heinrich Seiler
aus Spaichingen

1980

**Untersuchungen zur thermischen Reaktivität von geometrisch fixierten Vinyloxiranen und Vinylcyclopropanen
Stereospezifische Synthese von anellierten Dihydrofuranen**

Inaugural-Dissertation

zur Erlangung der Doktorwürde
der Fakultät für Chemie und Pharmazie
der Albert-Ludwig-Universität zu Freiburg i. Br.



vorgelegt von
Wilhelm Heinrich Seiler
aus Spaichingen

1980

Dekan: Professor Dr. G. Wegner

Leiter der Arbeit: Professor Dr. W. Eberbach

Referent: Professor Dr. W. Eberbach

Korreferent: Professor Dr. H. Prinzbach

Tag der Bekanntgabe des Prüfungsergebnisses: 10.7.1980



Meinem Lehrer,

Herrn Professor Dr. W. Eberbach

gilt mein besonderer Dank für sein mit zahlreichen Anregungen
verbundenes stetes Interesse an dieser Arbeit.

Herrn Professor Dr. H. Prinzbach danke ich sehr herzlich
für die guten Arbeitsbedingungen, unter denen ich an seinem
Institut arbeiten konnte.

Herrn Professor Dr. H. Fritz von der Firma Ciba-Geigy AG,
Basel, verdanke ich zahlreiche ^{13}C -NMR- und ^1H -NMR-spektros-
kopischen Messungen und deren Diskussion.

Mein Dank gilt ferner all meinen Kollegen, die mich durch
Hilfsbereitschaft während dieser Dissertation unterstützt haben.

Teile dieser Arbeit sind in folgenden Veröffentlichungen
erschienen:

W. Eberbach und W. Seiler, Tetrahedron Lett. 1978, 4875.

W. Eberbach, W. Seiler und H. Fritz, Chem.Ber. 113, 875(1980).

**Meiner Mutter
in Dankbarkeit**

**Meinem Vater
Zum Andenken**

Inhaltsverzeichnis

	Seite
1. Einleitung und Problemstellung	1
2. Allgemeiner Teil	13
2.1. Synthese der Vinyloxirane	13
2.1.1. Einführung	13
2.1.2. Darstellung der Vinyloxirane <u>44a,44b</u>	14
2.1.3. Darstellung der Cyclopenteno- Oxirane <u>49a,49b</u>	20
2.1.4. Darstellung der Spiro-oxirane	26
2.1.4.1. Die Epoxiketone <u>53,54,55</u>	27
2.1.4.1.1. Die Struktur der Epoxiketone <u>53,54</u> und <u>55</u>	27
2.1.4.2. Darstellung der Vinyloxirane <u>58,59,60</u>	29
2.1.4.2.1. Darstellung des exo-Methylen-oxirans <u>59a</u>	29
2.1.4.2.2. Darstellung der Dinitrile <u>59b</u> und <u>60b</u>	30
2.1.4.2.3. Synthese der Mononitrile <u>58c,d</u> ; <u>59c,d</u> ; <u>60c,d</u>	32
2.1.4.2.4. Synthese der Monoester <u>58e,f</u> und <u>59e,f</u>	36
2.1.4.2.5. Die Strukturen der Spirooxirane <u>58,59,60</u> ; Diskussion der ^1H - und ^{13}C -NMR-Daten	38
2.1.5. Diskussion der Vinyloxiransynthesen	49
2.2. Thermolyse der Vinyloxirane	52
2.2.1. Einführung	52
2.2.2. Thermolyse von <u>44a</u> und <u>44b</u>	52
2.2.3. Thermolyse der Vinyloxirane <u>49a</u> und <u>49b</u>	56
2.2.4. Thermolyse der Vinyl-spirooxirane <u>58,59,60</u>	61
2.2.4.1. Thermolyse der sterisch "nicht markierten" Vinyloxirane <u>59a,59b</u> und <u>60b</u>	62

	Seite
2.2.4.2. Thermolyse der monosubstituierten 2-Phenyl-spirooxirane <u>58c,d</u> , <u>58e,f</u> , <u>59c,d,e,f</u> und <u>60c,d</u>	64
2.2.4.2.1. Thermolyse der E,E-Vinyloxirane <u>58c</u> , <u>59c</u> , <u>59e</u> , <u>60c</u>	64
2.2.4.2.2. Thermolyse der E,Z-Vinyloxirane <u>58d</u> , <u>59d</u> , <u>59f</u> und <u>60d</u>	69
2.2.4.2.3. Thermolyse des Estergemisches <u>58e,f</u>	70
2.2.4.3. Die Struktur der Umlagerungsprodukte aus den Thermolysen von <u>58c-58d</u> , <u>59a-59f</u> , <u>60b-60d</u>	75
2.2.4.3.1. Die Struktur der Dihydrofurane <u>76c-76f</u> , <u>77a-77f</u> , <u>78b-78d</u>	75
2.2.4.3.2. Die Struktur der Cyclopentanone <u>79</u> , <u>80</u> , <u>81</u>	78
2.2.5. Zusammenfassung der Ergebnisse der Kurz- zeitthermolysen der Vinyloxirane des Typs <u>34</u> (<u>44a</u> , <u>44b</u>), des Typs <u>35</u> (<u>49a</u> , <u>49b</u>) und des Typs <u>36</u> (<u>58c</u> - <u>58f</u> , <u>59a</u> - <u>59f</u> , <u>60b</u> - <u>60d</u>)	80
2.2.6. Diskussion und Mechanismus der Vinyl- oxiran-2,3-Dihydrofuran-Umlagerung. -Vergleich der Halbwertszeiten diverser Vinyloxirane	84
2.2.7. Die Aktivierungsparameter der Umlagerung <u>59b</u> $\rightarrow$ <u>77b</u>	100
2.3. Cycloadditionen	103
2.3.1. Einleitung	103
2.3.2. Umsetzung von <u>49a,b</u> mit ADM	106

	Seite
2.3.3. Umsetzung von <u>59b/60b</u> mit FDM;	
Struktur der Cycloaddukte	112
2.3.4. Diskussion der Cycloadditionen von <u>49a,b</u> ,	
<u>59b</u> und <u>60b</u>	118
3. Stereochemische Untersuchungen zur Vinyl-	
cyclopropan-Cyclopenten-Umlagerung. -	
Einleitung und Problemstellung	129
3.1. Synthese der Vinylcyclopropane	131
3.1.1. Synthese der Cyclopropylcarbonyl-	
verbindungen <u>161</u> und <u>66</u>	131
3.1.2. Synthese der "linearen" Vinylcyclopropane	
<u>167a,167b,168,169a,169b,170</u>	134
3.1.2.1. Die Struktur der Vinylcyclopropane	
<u>167 - 170</u> ; Diskussion der ^1H -NMR-	
spektroskopischen Daten	139
3.1.3. Versuche zur Darstellung der Vinyl-spiro-	
cyclopropane <u>117a,b,173,174</u>	143
3.2. Thermolyse der Vinylcyclopropane	146
3.2.1. Thermolyse der Monoester <u>167a, 167b, 168</u>	147
3.2.2. Thermolyse der trisubstituierten Vinyl-	
cyclopropane <u>169a, 169b, 170</u>	151
3.2.3. Spektroskopische Daten und Struktur der	
Umlagerungsprodukte <u>177a,b,178a,178b,179,180</u>	155
3.2.4. Thermolyse der Vinyl-spirocyclopropane	
<u>117a,117b</u>	156
3.2.5. Cycloadditionsexperimente mit <u>169</u> und <u>170</u>	160
3.2.6. Zusammenfassung der Experimente mit den	
Vinylcyclopropanen <u>167a,b, 168, 169a,b,</u>	
<u>170, 117a,b</u>	165

	Seite	
3.3.	Diskussion und Mechanismus der Vinylcyclopropan-Cyclopenten- Umlagerung	167
3.4.	Exkurs: Das photochemische Verhalten von <u>167a</u>	178
4.	Zusammenfassung	181
5.	Experimenteller Teil	185
6.	Bestimmung kinetischer und thermodynamischer Größen	244
7.	Literaturverzeichnis	249

=====

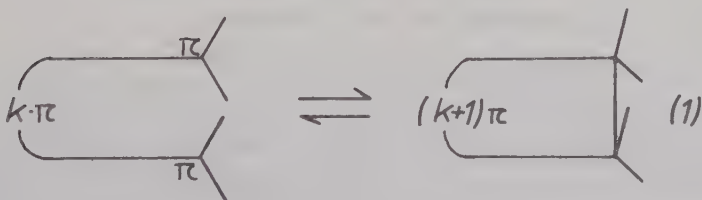
Die verwendeten Abkürzungen haben folgende Bedeutung:

ADM	=	Acetylendicarbonsäure-dimethylester
CSI	=	Chlorsulfonyl-isocyanat
E	=	CO_2CH_3
FDM	=	Fumarsäure-dimethylester
MSA	=	Maleinsäure-anhydrid
NPMI	=	N-Phenyl-maleinimid
PSC	=	Präparative Schichtchromatographie
TCNE	=	Tetracyanethylen
THF	=	Tetrahydrofuran

1. Einleitung und Problemstellung

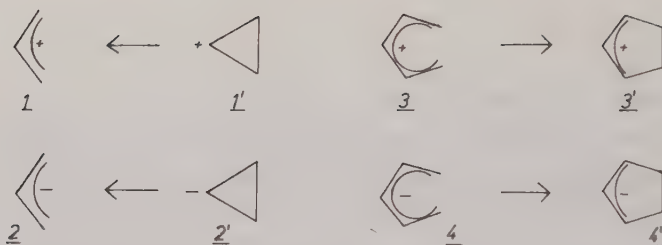
Synchron ablaufende Mehrzentrenreaktionen, die sich durch cyclische Verschiebung "beweglicher" Elektronenpaare deuten lassen, werden heute allgemein als pericyclische Reaktionen bezeichnet¹⁾. Die bei derartigen Umsetzungen beobachtete (oftmals außergewöhnliche) Bevorzugung eines von mehreren möglichen stereochemisch verschiedenen Reaktionswegen⁺) hat zur Bedingung, daß während der gesamten Transformation: Reaktant(en) $\rightarrow$ aktivierter Komplex $\rightarrow$ Produkt(e) die Symmetrie der Orbitale erhalten bleibt^{1a)}.

Eine bedeutsame Klasse des pericyclischen Reaktionstyps bilden die Elektrocyclisierungen (Gl.1). Diese werden sowohl bei



Neutralmolekülen (z.B. Cyclobuten $\rightarrow$ Butadien), als auch bei Molekeln mit einem kationischen oder anionischen Zentrum beobachtet:

⁺) Eine Klärung der Begriffe Stereospezifität und Stereoselektivität erscheint vorab notwendig. Wir beziehen uns im folgenden auf die von H.E.Zimmerman vorgeschlagenen Definitionen^{2a)}. Danach spricht man dann von stereospezifischen Reaktionen, wenn aus stereochemisch differenzierten Ausgangsprodukten stereochemisch differenzierte Endprodukte entstehen; als stereoselektiv bezeichnet man demgegenüber eine Reaktion, in der von zwei (oder mehr) möglichen stereoisomeren Produkten eines bevorzugt entsteht²⁾.

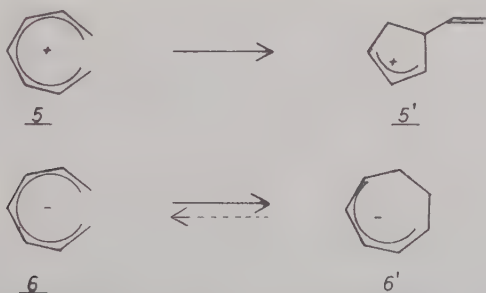


Dabei richtet sich der Ringschlußmodus in diesen Umwandlungen ausschließlich nach der Anzahl der an der Reaktion beteiligten Elektronen und erfolgt bei der Mitwirkung von $(4n)$ π -Elektronen ($n = 1, 2, \dots$) konrotatorisch und von $(4n + 2)$ π -Elektronen ($n = 0, 1, 2, \dots$) disrotatorisch^{1a)}. Die bei Verbindungen mit prochiralen/chiralen Enden aus dem jeweiligen Cyclisierungs-/C/C-Spaltungstyp resultierenden stereochemischen Konsequenzen sind notwendige, allerdings nicht immer ausreichende, Kriterien für den Einstufenmechanismus einer Reaktion.

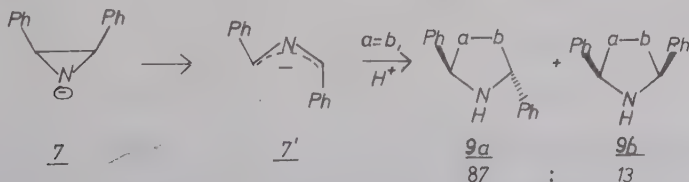
Für die Umwandlung $1' \rightarrow 1$ und $3 \rightarrow 3'$ konnte die Übereinstimmung der theoretischen Voraussage mit dem tatsächlichen stereochemischen Verlauf der Reaktion experimentell bestätigt werden^{3,4)}. Untersuchungen an den Anionensystemen $2/2'$ und $4/4'$ ⁵⁾ machen zwar eine konrotatorische Ringöffnung bei der Isomerisierung $2' \rightarrow 2$ wahrscheinlich⁶⁾ +), lassen jedoch bis heute keine sichere Aussage zu über die Stereochemie bei der Überführung von 4 in $4'$ ⁷⁾. Die an cyclischen Octadienyl-/Bicyclo [3.3.0] Octenylanionen beobachtete Disrotation für den Ringschluß bzw. die Ringöffnung⁸⁾ ist nicht eindeutig, da in diesen Molekülen der alternative konrotatorische Reaktionsweg aus geometrischen Gründen ausgeschlossen ist.

+) Die Untersuchung des photochemischen Verhaltens eines Derivates von $2'$ spricht für eine disrotatorisch ablaufende Ringöffnung. Dies kann erklärt werden entweder durch eine photochemische Cyclopropylanion- und/oder durch eine thermische Cyclopropylradikalöffnung (M.A. Fox, J.Am.Chem.Soc. 101, 4008 (1979)).

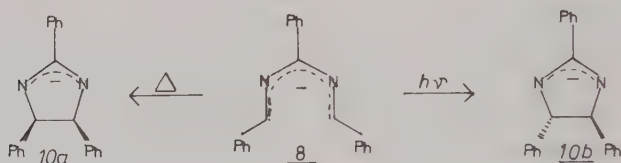
Über den stereochemischen Verlauf der Reaktionen der höheren Homologen des Pentadienylkations 3 (5) und des Pentadienylanions 4 (6) ist bisher wenig bekannt. Erwähnenswert ist jedoch das unterschiedliche Cyclisierungsverhalten dieser Ionen. So reagieren lineare Heptatrienylkationen (5) unter 1,5 - Verknüpfung zu Spezies der Art 5' ^{9a)}, während Anionen des Typs 6 unter 1,7 - Cyclisierung in Cycloheptadienylanionen 6' übergehen ^{9b)}.



Überzeugende stereochemische Resultate für die im Rahmen dieser Arbeit interessierenden Systeme 2/2' und 4/4' wurden an den hetero-analogen Anionen 7 und 8 erhalten. So kann die überwiegende Bildung von 9a beim Ablauf der Aziridinanion-Azallylanion-Umlagerung von 7 in Gegenwart von trans-Stilben als eindeutiger Hinweis auf die primäre Bildung des konrotatorischen Öffnungsproduktes 7' aufgefaßt werden ¹⁰⁾.

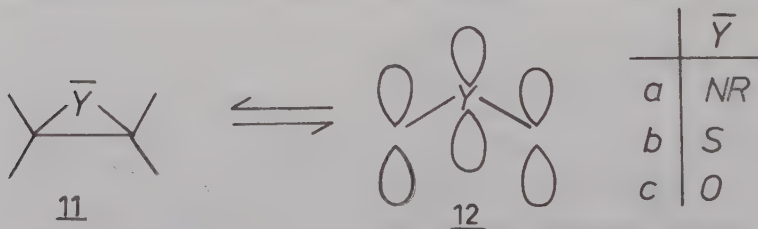


Andererseits beweist die thermisch induzierte Cyclisierung des Anions 8 zum cis-konfigurierten Produkt 10a, daß der Ringschluß disrotatorisch erfolgt; photochemisch wird das trans-Produkt (10b) erhalten^{11a)}.



Interessanterweise wird die Produktbildung bei Ersatz eines N-Atoms in 8 durch eine CH-Gruppe sehr stark beeinflusst, und man isoliert ein Gemisch der trans-/cis-Cyclisierungsprodukte im Verhältnis 1 : 1^{11b)}.

Einen sehr wichtigen Beitrag zur Lösung der Frage des Ringöffnungs-/Ringschluß-modus im System 2/2' lieferten die Untersuchungen an den isoelektronischen, elektrisch neutralen Vertretern 11/12. So konnten Huisgen und Mitarbeiter die primären



Öffnungsprodukte geeigneter Aziridine durch Cycloadditionsreaktionen abfangen und dabei für beide Anregungsarten die Voraussagen über den Verlauf der Ringöffnung bestätigen¹²⁾.

Für Systeme des Typs 12b, die bei der Thermolyse von Δ^3 -1,3,4-Thiadiazolinen unter N_2 -Abspaltung gebildet werden, konnte gezeigt werden, daß der Ringschluß zum Thiiran konrotatorisch erfolgt¹³⁾.

Über die C/C-Ringöffnung von Oxiranen (11c $\Rightarrow$ 12c) war bis 1970 wenig bekannt. Der Grundkörper 11c öffnet bei thermisch¹⁴⁾ oder photochemisch induzierter Reaktion¹⁵⁾ ausschließlich unter C/O-Spaltung. Diese ist auch nach Rechnungen von Flowers gegenüber der C/C-Spaltung um 14.7 kJ/mol bevorzugt; für das Propylenoxid verringert sich der Wert auf 5 kJ/mol¹⁶⁾.

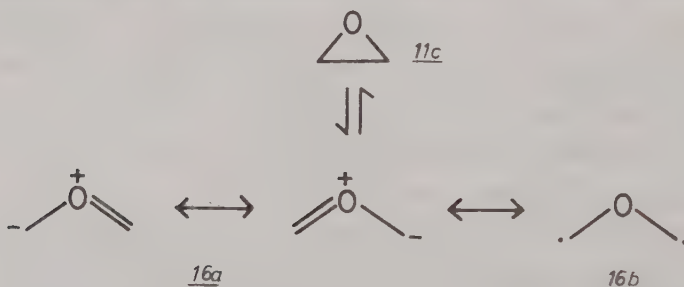
Zahlreiche Untersuchungen bestätigen die Konkurrenz der C/C- und C/O-Ringöffnung bei Alkylsubstituierten Oxiranen (Tabelle 1). In starkem Maße wird die Ringspaltung durch resonanzstabilisierende Substituenten (Aryl-, Nitril-, Vinyl- und Estergruppen) zugunsten der C/C-Öffnung beeinflusst¹⁷⁻²⁷⁾. Die dabei gebildete 2-Oxa-trimethylenspezies 16 wird heute nach einem zuerst von Linn formulierten²⁶⁾ und später von Hayes präzisierten Vorschlag²⁹⁾ als

Tabelle 1: Aktivierungsenergien für die Ringöffnung der Oxirane
11c, 13a, 13b, 13c, 14a, 14b, 15

Oxiran	E_a (kJ/mol)		Literatur
	C/O	C/C	
<u>11c</u> 	ca. 238	-	(27, 28a)
<u>13a</u> 	ca. 238	+ ^{a)}	(28b)
<u>13b</u> 	224.4	235.3	(28c)
<u>13c</u> 	243.1	227.2	(28d)
<u>14a</u> 	248.2	262.9	(28e)
<u>14b</u> 	235.7	231.1	(28e)
<u>15</u> 	238.7	242.8 ^{b)}	(16a)

a) Hinweis auf C/C-Spaltung; Bildung von Methyl-vinyl-ether; b) errechneter Mittelwert

Linearkombination der Allylanion-Form 16a und dem Singulett-Diradikal 16b beschrieben⁺⁾. Nach Rechnungen von Hayes und Siu beträgt der Anteil der Diradikal-Form in 16 38 %, beim geöffneten Aziridin 30 % und beim Trimethylen 80 %^{29a)}.

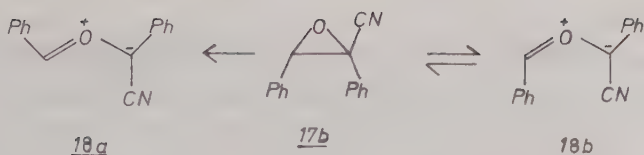


Daß die Bildung der Carbonyllylide als pericyclischer 4e-Prozeß formuliert werden kann, haben zahlreiche thermische^{23,24,25,32)} und photochemische^{33,34)} Reaktionen deutlich gemacht. So konnte z.B. von Huisgen und Markowski durch Abfangexperimente gezeigt werden, daß 17a thermisch ausschließlich zu 18a - dem konrotatorischen Öffnungsprodukt - öffnet. Im wesentlichen thermodynamische Gründe dürften die Ursache dafür sein, daß beim cis-Isomer 17b

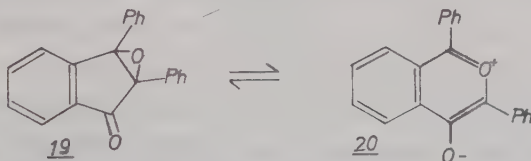


die "verbotene" Disrotation einen nur wenig energiereicheren Übergangszustand besitzt als die "erlaubte" Konrotation ($\Delta \Delta G^\ddagger (130^\circ \text{C}) = 2.1 \text{ kJ/mol}$)³⁰⁾.

^{+) Für diese Spezies hat sich der Trivialname "Carbonylylid" eingebürgert. Entsprechend werden die symmetrischen Öffnungsprodukte der Aziridine bzw. Thiirane als "Azomethin-" bzw. "Thiocarbonyllylide" bezeichnet^{30a,31)}. Diese Namen werden im folgenden verwendet, obwohl damit die diradikalische Komponente nicht erfaßt wird. Die Formelbilder werden entsprechend als dipolare Strukturen formuliert.}



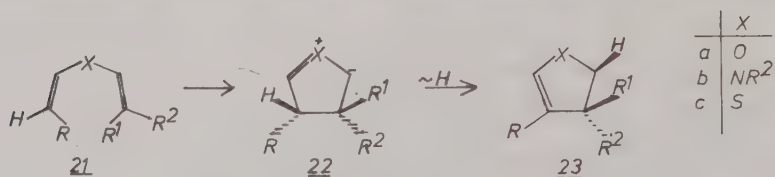
Beispiele für thermisch induzierte Disrotation bei der Bildung von Carbonylyliden sind allerdings schon lange bekannt. Sie wurde erstmals am Indenonoxid/Pyryliumoxid-Gleichgewicht 19/20 demonstriert^{17,18)} und konnte auch an anderen Beispielen beobachtet werden^{19,20)}. In all diesen Fällen muß die Ringöffnung disrotatorisch sein, um die Bildung einer trans-Doppelbindung zu vermeiden⁺).



Die C/C-Öffnung geeignet substituierter Heterocyclopropane ist die wichtigste Route zur Darstellung von Azomethin- und Carbonylyliden³¹⁾. Zur Herstellung entsprechender Thiocarbonylylide spielt sie aufgrund der geringen Bindungsenergie der C-S-Bindung jedoch keine Rolle; dafür stehen mehrere andere Synthesemethoden zur Verfügung³⁶⁾. Es gibt sogar eine Reihe thermisch stabiler Vertreter dieses Substanztyps^{36e)}. Ein eleganter Weg zu cyclischen Thiocarbonylyliden geht aus von S-Aryl-vinyl-sulfiden³⁷⁾, die - wie im Fall von N-Aryl-enaminen³⁸⁾ - photochemisch cyclisiert werden können. Entsprechende Umlagerungen (die Bildung des

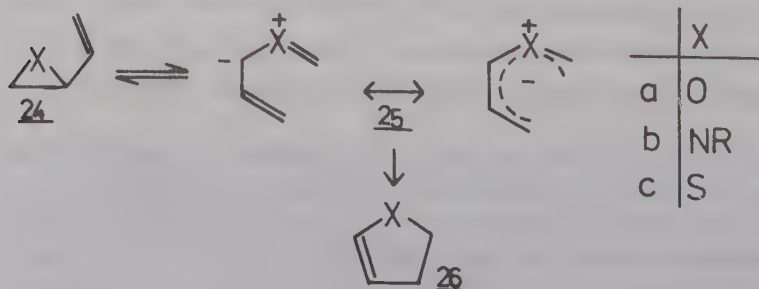
⁺) In diesem Zusammenhang sei auch verwiesen auf das Benzoloxid/Oxepinsystem^{35a)} und auf die Umwandlungen von Multi-homocyclopolyenen^{35b)}, insbesondere auf die Isomerisierung von cis-Benzoltrioxid in 1,4,7-Trioxonin^{35c)}.

intermediären Carbonylylide scheint plausibel) werden auch bei der Bestrahlung von Aryl-vinyl-ethern beobachtet³⁹⁾ (vgl. 21 → 22 → 23).



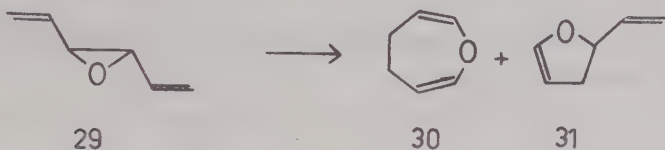
Die Systeme des Typs 21 sind isoelektronisch mit dem Pentadienylanion 4, so daß im angeregten Zustand ein konrotatorisch verlaufender Ringschluß zu erwarten ist, was auch für alle drei Substanztypen bestätigt werden konnte. Die Ylid-Zwischenstufe 22 führt anschließend in einer symmetrie-erlaubten [1,4] - H - Verschiebung (6e-Grundzustandsreaktion) zu den stabilen Endprodukten. Präparative Anwendung findet diese Reaktionssequenz bisher zur Darstellung von Δ^2 -Pyrrolinen³⁸⁾ und 2,3-Dihydrothiophenen³⁷⁾. Über eine entsprechende 2,3-Dihydrofuran-darstellung ist wenig bekannt³¹⁾.

Die Heteropentadienyl-dipole 25 sind isoelektronisch zu den Divinylheteroverbindungen (Typ 21) und entstehen formal durch Anfügen einer C=C-Bindung an die entsprechenden dreigliedrigen Ylide. Sie sollten durch C/C-Spaltung aus 24 zugänglich sein, und einerseits als 4e-System (z.B. 25 → 24), andererseits als

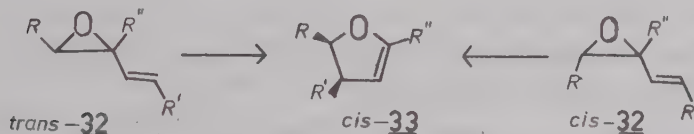


6e-System reagieren können ($25 \rightarrow 26$)⁺⁾ . Die Bildung von $\triangle^2$ -Pyrrolinen ($25b \rightarrow 26b$) wurde inzwischen bei der Thermolyse einiger 2-Aryl-3-vinyl-aziridine beobachtet^{40a) ++)}. Auch Beispielen des Typs $25c \rightarrow 26c$ sind bekannt geworden⁴¹⁾.

In der Oxa-reihe $25a$ wurde das Reaktionsmuster $24 \rightarrow 26$ jedoch als erstes gefunden. So ergibt die Thermolyse von trans-Divinyl-oxiranen neben 4,5-Dihydro-oxepinen auch 2-Vinyl-2,3-dihydro-furane^{40,43)} (vgl. $29/30,31$). Untersuchungen an 2-Aryl-3-vinyl-oxiranen



des allgemeinen Typs 32 ergaben hohe cis-Stereoselektivität für die Bildung von 2,3-Dihydrofuranen der Struktur 33 ^{32,44,45a)} und zeigten somit, daß die Stereochemie der Produkte unabhängig ist von der Stellung der Substituenten am Dreiring.



+) Die Ringerweiterungsreaktion $25 \rightarrow 26$ entspricht formal der Vinylcyclopropan-Cyclopenten-Isomerisierung ($27 \rightarrow 28$). Diese wird weiter unten ausführlich diskutiert.

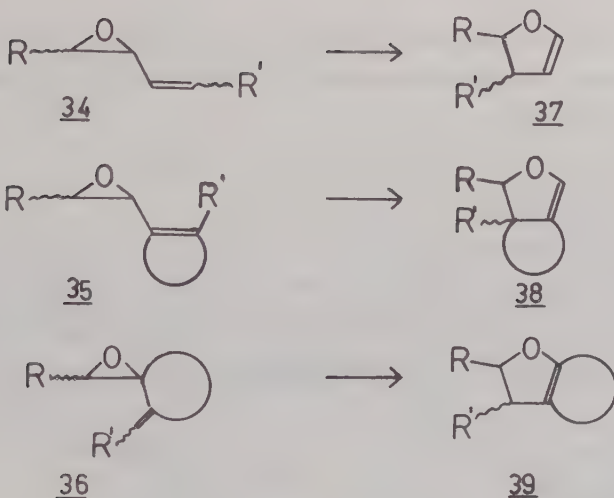


++) Bei fehlender Aktivierung in Position 2 kommt es allerdings ganz oder teilweise unter C/N-Ringspaltung zur Bildung von $\triangle^3$ Pyrrolinen^{40b)}.

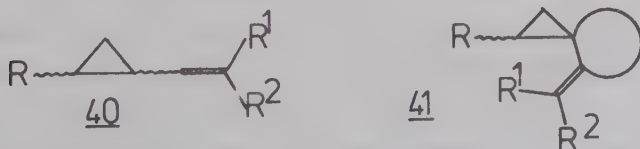
Da bis zum Beginn dieser Arbeit - abgesehen von einer Ausnahme^{44a)} - ausschließlich Oxirane mit E-konfigurierter C=C-Bindung untersucht worden waren, gab es keine Informationen darüber, inwieweit die Konfiguration des prochiralen terminalen C-Atoms der C/C-Doppelbindung (z.B. in 32) den stereochemischen Verlauf der Umlagerung beeinflusst. Die Klärung dieser Frage war das Hauptziel dieser Arbeit. Zur Erhellung des Reaktionsmechanismus (treten Ylide des Typs 25 auf ?) sollten zudem an ausgewählten Beispielen Cycloadditionsexperimente mit geeigneten Dipolarophilen durchgeführt werden.

Die Lösung der stereochemischen Fragestellung erforderte die Synthese von Vinyloxiranen mit E- und Z-konfigurierter C/C-Doppelbindung. Neben Vertretern des "flexiblen" Typs 34 (linear-monocyclische Vinyloxirane) sollten Untersuchungen durchgeführt werden mit Derivaten von 35, in denen der Vinylsubstituent cis-fixiert ist, sowie mit Verbindungen der Struktur 36, die durch eine konformative s-cis-Fixierung von Oxiranring und C=C-Bindung ausgezeichnet und dadurch für mechanistische Untersuchungen besonders geeignet sind.

Aus präparativer Sicht sind 35 und 36 als Ausgangsprodukte insofern von Interesse, als sie den Zugang zu anellierten Dihydrofuranen (38, 39) eröffnen. Die 2,3-Dihydrofurane ihrerseits sind Verbindungen, die in einfachen Folgereaktionen u.a. sterisch definierte Tetrahydrofurane, Furane, Hydroxycarbonyl- oder Cyclopropylcarbonylverbindungen herzustellen erlauben^{46,47)}.



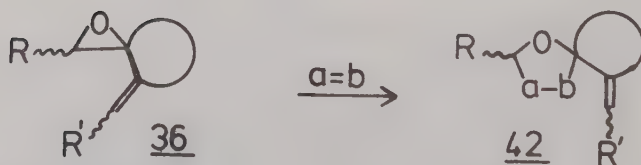
Im Mittelpunkt des zweiten Teils dieser Arbeit stehen Untersuchungen mit einigen ausgewählten Vinylcyclopropanen (Typ 40 und 41), deren Reaktivität im Vergleich zu den entsprechenden Vinyl-oxiranen vor allem im Hinblick auf die Stereochemie der Ringerweiterung studiert werden sollte. Diese Arbeiten wurden notwendig, da bislang nur wenig über das Verhalten derartiger 1,5-substituierter Vinylcyclopropane bekannt war.



Im Einzelnen ergeben sich die folgenden Problemstellungen:

1. Synthese von geeignet substituierten Vinylloxiranen (Typ 34, 35, 36) und Vinylcyclopropanen (Typ 40, 41).
2. Ausarbeitung der für die Ringerweiterung günstigen Reaktionsbedingungen.

3. Bestimmung der Reaktionsgeschwindigkeiten und der Stereochemie der Ringerweiterungen in Abhängigkeit von geometrischen Faktoren und der Substitution.
4. Vergleichende Untersuchungen mit Vinyloxiranen und Vinylcyclopropanen.
5. Cycloadditionsexperimente mit einzelnen Beispielen, einmal zum Nachweis eventueller Zwischenstufen und zum anderen, um das Potential der Systeme 36 für die Synthese von Spiroheterocyclen (Typ 42) zu prüfen.

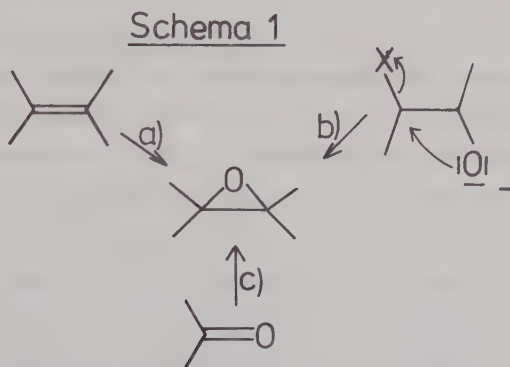


2. Allgemeiner Teil

2.1. Synthese der Vinyloxirane

2.1.1. Einführung

Zur Darstellung von Vinyloxiranen sind prinzipiell alle Methoden geeignet, die für die Oxiransynthese geläufig sind⁴⁸⁾. Diese lassen sich bezüglich der Ausgangssubstrate in drei Typen einteilen (Schema 1). Der Typ a) (die Epoxidierung von Olefinen) verläuft dann stereospezifisch, wenn Persäuren als Oxidations-



mittel eingesetzt werden (Oxidation elektronenreicher C=C-Bindungen)⁴⁹⁾. Die nucleophile Epoxidation, die mit H_2O_2 oder organischen Hydroperoxiden gelingt⁵⁰⁾, ist jedoch nicht stereospezifisch. Mit $\text{H}_2\text{O}_2/\text{OH}^-$ verläuft sie aber häufig insofern stereoselektiv, als nur ein einziges Isomer entsteht⁵¹⁾. Auch die direkte, metallkatalysierte Oxidation mit O_2 ist möglich, hat allerdings mehr technische Bedeutung⁵²⁾. Eine große Anwendungsbreite besitzt ebenfalls Typ b). Bei diesen stereospezifisch verlaufenden 1,3 Eliminierungen werden Abgangsgruppen wie Halogenid, OSO_3R^- , NMe_3 , N_3^- und SeMe_3 durch den Sauerstoff einer benachbarten Hydroxylgruppe nucleophil substituiert⁵³⁾.

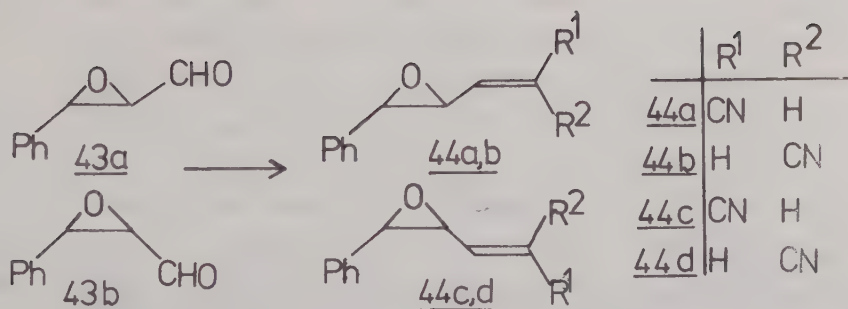
Auch die Cyclisierung von 1,2-Diolen mit p-Toluolsulfochlorid und Base verläuft im letzten Schritt als 1,3-Eliminierung⁵⁴⁾.

Zur Oxirandarstellung auf dem Weg c) stehen auch einige Methoden zur Verfügung. Hierzu gehört die Umsetzung von Carbonylverbindungen mit Sulfoniumyliden⁵⁵⁾, mit Diazoverbindungen⁵⁶⁾, mit α -Halogen-carbonsäurederivaten und anderen reaktionsfähigen Halogeniden in der Darzenskondensation⁵⁷⁾ sowie die 1,2-Addition von Carbenen⁵⁸⁾.

Die in dieser Arbeit dargestellten Vinyloxirane sind über den Weg a) zugänglich gemacht worden. Zwei Beispiele wurden durch selektive Epoxidierung entsprechender 1,3 - Diene hergestellt. Zur Synthese der übrigen Oxirane werden geeignete Epoxycarbonylverbindungen herangezogen, die entweder durch Knoevenagelkondensation⁵⁹⁾ oder durch Wittigreaktion⁶⁰⁾ olefiniert werden.

2.1.2. Darstellung der Vinyloxirane 44a, 44b

Die Herstellung dieser Substrate geht aus von Phenyl-glycid-aldehyd 43⁶¹⁾, der durch Umsetzung von Zimtaldehyd mit tert.-Butylhydroperoxid in alkalischem Milieu hergestellt wird. Das unter diesen Bedingungen anfallende Produkt enthält neben dem trans-Aldehyd 43a ca. 15 % des cis-Isomeren 43b, das nicht abgetrennt werden konnte. Durch Umsetzung dieses Gemisches mit Cyanmethanphosphonsäure-diethylester werden die Vinyloxirane 44a - 44d erhalten. Im Vergleich zum entsprechenden Triphenylphosphin-methylen-nitril, das stark herabgesetzte Reaktionsfähigkeit zeigt und entsprechend scharfe Reaktionsbedingungen nötig macht, bildet das eingesetzte Wittigreagens schon bei tiefer Temperatur in schwach exothermer Reaktion die entsprechenden



α,β -ungesättigten Nitrile. Die bei 10°C in Benzol durchgeführte Umsetzung ist nach 10 min beendet. Das Reaktionsgemisch wird sofort aufgearbeitet, da bei verlängertem Stehen die Ausbeute drastisch abnimmt. Man isoliert ein Olefingemisch von 44a,b,c,d im Verhältnis 10:6:2:5:1 in 67 % Ausbeute. Durch mehrfache Chromatographie lassen sich 44a und 44b zu jeweils 85 % isomerenrein gewinnen.

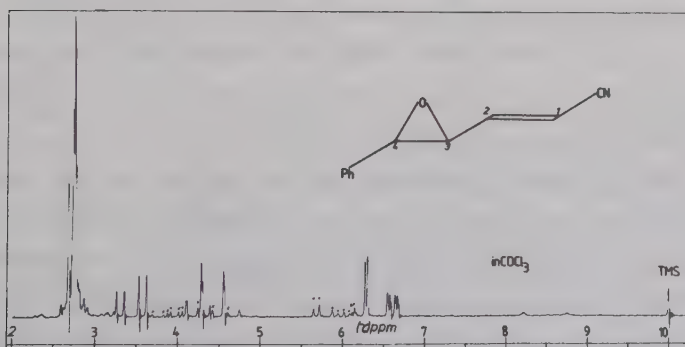


Abb.1: ¹H-NMR-Spektrum von 44a (60 MHz, in CDCl₃; die hier gemessene Probe enthält ca. 15 % 44c/44d).

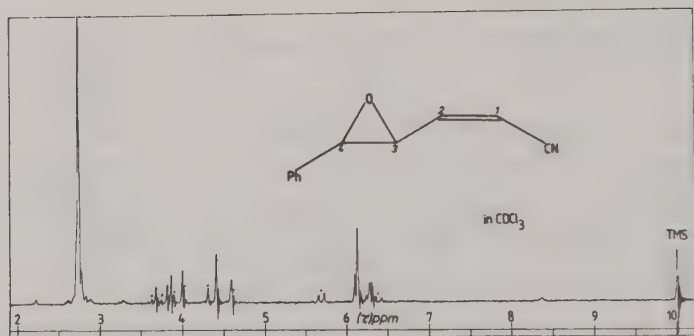


Abb.2: ^1H -NMR-Spektrum von 44b (60 MHz, in CDCl_3 ; die hier gemessene Probe enthielt ca. 15 % 44d).

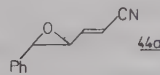
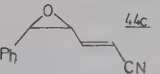
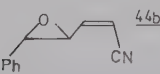
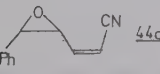
Die Bildung der beiden cis-Isomeren 44b/44d in einem relativen Anteil von ca. 40/30 % ist nicht weiter überraschend. Ein vergleichbares (E)/(Z)-Isomerenverhältnis wird bei Olefinierungen mit diesem Reagens häufig gefunden ^{60d}). Die Richtigkeit der vorgeschlagenen Strukturen ergibt sich aus dem übersichtlichen Syntheseweg und den vorliegenden IR-, MS- und ^1H -NMR-Spektren.

Zur Strukturbestimmung kommt den ^1H -NMR-Daten eine besondere Bedeutung zu. Sie sind in Tabelle 2 zusammengefaßt und sollen im folgenden diskutiert werden.

Die (E)- bzw. (Z)-Konfiguration der Vinylgruppe von 44a/44c bzw. 44b/44d läßt sich aus den Kopplungskonstanten der olefinischen Protonen ableiten, die 16.5 Hz (44a,44c) und 11.4 Hz (44b,44d) betragen ⁶²). Die Anordnung der Substituenten am Oxiranring ergibt sich aus der Größe von $J_{3,4}$. Diese ist, im Einklang mit vielen Vergleichsdaten, bei trans-Substitution kleiner (2.0 und 1.8 Hz für 44a/44b) als bei cis-Anordnung der Reste (4.0 und 4.2 Hz für 44c/44d) ^{32,63}). Ein Vergleich der chemischen Verschiebung zwischen

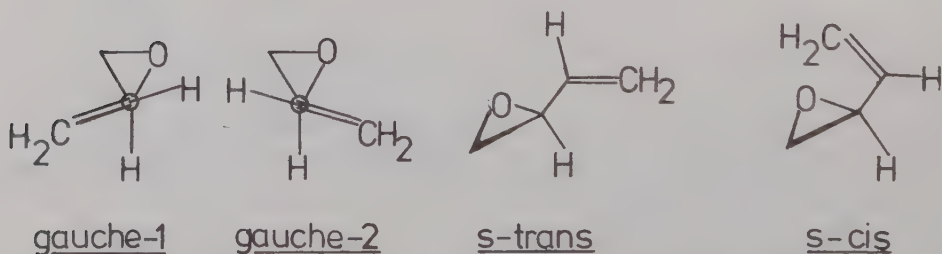
den Ringprotonen 3-H/4-H der trans- und cis-Oxirane zeigt, daß in den trans-Verbindungen 44a/44b durch den cis-Phenylring das Signal des 3-H Protons diamagnetisch verschoben wird (0.13 bzw. 0.18 ppm). Einen Effekt in gleicher Richtung beobachtet man für die 4-H Protonen durch die cis-ständige Vinylgruppe. Diese Protonen absorbieren in 44a/44b bei um 0.5 ppm höherem Feld als in 44c/44d. Die Ursachen für diese Effekte liegen in der magnetischen Anisotropie des Benzolrings und der C=C-Bindung, die beide, je nach ihrer relativen Anordnung zu räumlich benachbarten Protonen, eine paramagnetische oder eine diamagnetische Verschiebung deren Absorption zur Folge haben^{32,64}). Die diamagnetische Anisotropie der Phenylgruppe wirkt sich nicht nur auf 3-H aus, sondern hat auch für die Absorption der olefinischen 2-H Protonen der cis-Oxirane 44c/44d eine Hochfeldverschiebung von 0.09 bzw. 0.20 ppm im Vergleich zu 44a/44b zur Konsequenz. Diese Anisotropieeffekte, die an vielen Vinyloxiranen³²⁾ und auch an den weiter unten beschriebenen Vinylcyclopropanen gefunden werden, sind eine zusätzliche Bestätigung der mit Hilfe der Kopplungskonstanten $J_{3,4}$ getroffenen Konfigurationsbestimmung am Oxiranring.

Tab.2: ¹H-NMR-Daten von 44a - 44d [τ (ppm), J(Hz); 90 MHz].

	Lsg.-m.	1-H	2-H	3-H	4-H	$J_{1,2}$	$J_{1,3}$	$J_{2,3}$	$J_{3,4}$
 <u>44a</u>	D ₆ -Benzol	5.08	4.22	7.33	6.83	16.5	0.9	6.0	2.0
	CDCl ₃	4.42	3.45	6.62	6.29	16.0	1.0	5.5	1.8
 <u>44c</u>	D ₆ -Benzol	5.25	4.31	7.20	6.33	16.5	-	7.5	4.2
	CDCl ₃	-	-	-	-	-	-	-	-
 <u>44b</u>	D ₆ -Benzol	5.47	4.73	6.38	6.66	11.4	-	8.7	1.8
	CDCl ₃	4.41	3.88	6.15	6.10	11.0	-	8.0	1.5
 <u>44d</u>	D ₆ -Benzol	5.50	4.60	6.15	6.30	11.4	-	9.5	-
	CDCl ₃	4.50	4.08	5.98	5.68	11.5	-	8.5	4.0

Die an Hand von $J_{1,2}$ getroffene Zuordnung der (E)- bzw. (Z)-Konfiguration der C=C-Bindung wird durch eine weitere Beobachtung gestützt. So absorbiert das 2-H Proton in 44a/44c aufgrund des paramagnetischen Einflusses der syn-ständigen Nitrilgruppe bei um 0.5/0.3 ppm tieferem Feld als in 44b/44d.

Die Kopplungskonstante $J_{2,3}$ erlaubt eine Aussage über die Konformation von Vinylrest und Oxiranring. So kam Cox in einer ^1H -NMR-spektroskopischen Untersuchung der Temperaturabhängigkeit von $J_{2,3}$ in Epoxibutadien (24a) zum Ergebnis, daß von den vier ausgezeichneten Konformationen (gauche-1, gauche-2, s-trans und s-cis) die ersten drei bevorzugt sind, während das s-cis-Konformere energetisch ungünstig ist ⁶⁵). Bei 27°C liegt das s-trans-Rotamere zu 4% im Gleichgewicht mit den beiden gauche-Konformeren



vor. Der Stabilitätsunterschied beträgt 2.1 kJ/mol. Für das Vinylcyclopropan 27 wird in verschiedenen Untersuchungen ebenfalls eine dreizählige Potentialkurve gefunden ⁶⁶). Im Vergleich zum Oxacyclus spielt das s-trans-Rotamere bei 27 eine größere Rolle (ΔG : 4-6 kJ/mol).

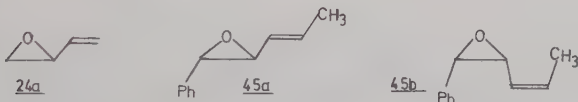
Bei den Vinyloxiranen 44a - 44d nimmt die Kopplungskonstante

$J_{2,3}$ von 44a nach 44d zu. Die nach der Gleichung von Cox⁺) errechneten Anteile p der s-trans-Rotameren bei 44a - 44d sind zusammen mit den Werten für die Vergleichsverbindungen 24a, 45a und 45b in Tabelle 3 aufgeführt.

Tab. 3: Anteil p des s-trans-Rotameren, errechnet aus $J_{2,3}$.

Vinyloxiran	p	Lösungsmittel	Lit.
<u>24a</u>	0.49	CCl ₄	65)
<u>44a</u>	0.29	C ₆ D ₆	a)
<u>44b</u>	0.61	C ₆ D ₆	a)
<u>44c</u>	0.47	C ₆ D ₆	a)
<u>44d</u>	0.71	C ₆ D ₆	a)
<u>45a</u>	0.48	CCl ₄	67)
<u>45b</u>	0.59	CCl ₄	67)

a) diese Arbeit

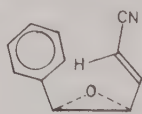


Beim E,E-Isomeren 44a sind die beiden gauche-Rotameren geringfügig stabiler als das s-trans-Konformere (ΔG (29°C) = 0.5 kJ/mol), während beim Z,Z-konfigurierten 44d das trans-Rotamere weit überwiegt (ΔG (29°C) = 4.0 kJ/mol). Offensichtlich wird aufgrund sterischer Effekte das Rotamerengleichgewicht dann zugunsten der s-trans-Konformer verschoben, wenn entweder der Oxiranring cis-substituiert ist (z.B. 44a vs. 44c) (vgl. Formel A) oder der Vinylrest einen zur Oxiranylgruppe cis-ständigen Substituenten trägt (z.B. 44a vs. 44b) (vgl. Formel B). Dieser Effekt ist

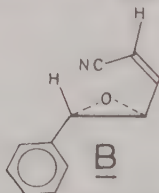
$$p = \frac{J_{2,3} - J_g}{J_t - J_g}$$

+) $J_{2,3} - J_g$ $J_t = J_{\text{trans}} = 12.0 \text{ Hz}; J_g = J_{\text{gauche}} = 3.5 \text{ Hz}^{70)}$;
p = Molenbruch des s-trans-Rotameren

dann besonders stark ausgeprägt, wenn beide geometrischen Bedingungen gleichzeitig vorhanden sind (44c bzw. 44b vs. 44d).



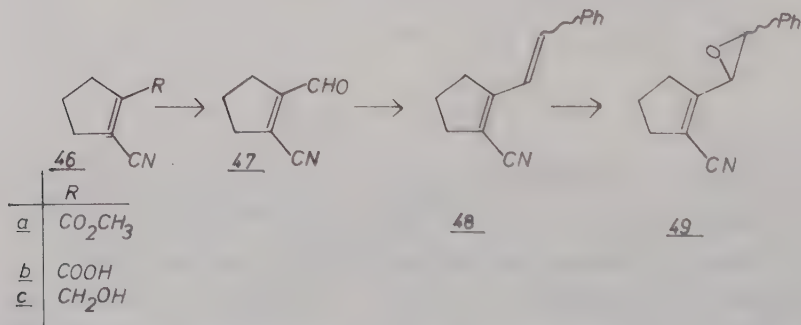
A



B

2.1.3. Darstellung der Cyclopenteno-Oxirane 49a, 49b.

Ein geeigneter Syntheseweg für die Oxirane 49a, 49b geht aus von dem bisher nicht bekannten Aldehyd 47, der aus den Verbindungen 46a-46c zugänglich sein sollte. Die Olefinierung



von 47 führt zum Dien 48, von dem angenommen werden kann, daß es aufgrund der elektronischen Verhältnisse selektiv an der Styryl-C=C-Bindung epoxidiert wird^{49c}).

Als präparativ ungünstig für die Darstellung von 47 erwies sich die selektive Reduktion des Esters 46a⁶⁸) mit Di-isobutyl-aluminium-hydrid (DIBALH)⁶⁹). Dieses Reduktionsmittel greift unter den gewählten Reaktionsbedingungen (-70° C)

weder die Nitrilgruppe noch die C/C-Doppelbindung an, ergibt jedoch entweder keinen vollständigen Umsatz zu 47 (mit äquimolaren Mengen Dibah und 46a) oder setzt sich teilweise mit 47 zum Alkohol 46c um (Dibah im Überschuß; kurze Reaktionszeit).

Als Alternative zur Reaktion 46a $\rightarrow$ 47 bietet sich die zweistufige Sequenz 46a $\rightarrow$ 46c $\rightarrow$ 47 an. Für den ersten Reaktionsschritt wurde LiBH_4 als Reduktionsmittel ausgewählt, von dem bekannt ist, daß es bei Anwesenheit weiterer funktioneller Gruppen ein für die Esterreduktion günstiges Reagens ist⁷⁾. Diese Reaktion, die mit vier Moläquivalenten LiBH_4 in THF bei Raumtemperatur durchgeführt wird, liefert nach 20 h Reaktionszeit 46c in 54 % Ausbeute (Sdp. 85°C/0.01 Torr).

Der im Vergleich zu 46a deutlich erhöhte Siedepunkt, die Banden im IR-Spektrum (3400 (O-H), 2210 (CN), 1635 (C=C) cm^{-1}) und das ^1H -NMR-Spektrum sprechen für das Vorliegen des richtigen Produktes. Im ^1H -NMR-Spektrum erscheint das Signal der OH-substituierten, allylischen Methylengruppe bei 5.63 τ als ein durch Fernkopplungen verbreitertes Multiplett. Das Signal der OH-Gruppe bei 6.45 τ (H/D-Austausch) und die typische 2:1 Verteilung der Signale der Cyclopentenringprotonen sind weitere Argumente.

+) 46c kann auch durch die Umsetzung von 46b mit Diboran synthetisiert werden. Dieses Reagens ist deutlich reaktiver gegenüber einer Carboxylgruppe als gegenüber dem Cyanrest und führt in der Regel nicht zur Hydroborierung elektronenarmer C=C-Bindungen⁷⁰⁾. Die Reaktionsfolge macht jedoch einen Reaktionsschritt mehr erforderlich (46a $\rightarrow$ 46b $\rightarrow$ 46c $\rightarrow$ 47) ohne zusätzliche Vorteile zu bieten.

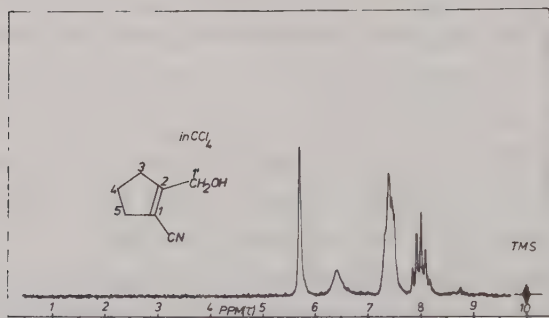


Abb.3: ^1H -NMR-Spektrum von 46c (90 MHz, in CCl_4)

$\tau = 5.63$	mc, 1' (1'') - H
$= 6.45$	m, OH
$= 7.2 - 7.6$	m, 3 (3', 5,5') -H
$= 7.8 - 8.2$	m, 4 (4') -H

Der Aldehyd 47 wird durch Oxidation von 46c mit Pyridinium-chlorochromat in Methylenchlorid⁷¹⁾ in 76 % Ausbeute erhalten.

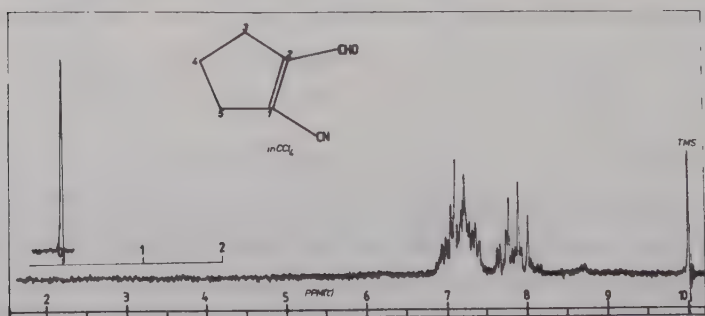


Abb. 4: ^1H -NMR-Spektrum von 47 (60 MHz, in CCl_4)

$\tau = 0$	s, CHO
$= 6.85 - 7.5$	m, 3 (3', 5,5') -H
$= 7.5 - 8.2$	m, 4 (4') -H

Die Erniedrigung des Siedepunktes ($48^{\circ}\text{C}/0.01\text{ Torr}$), die IR-Daten (2725 (CHO) , Fermiresonanz), 2220 (CN) , 1680 (C=O) , 1610 (C=C) , die Elementaranalyse des 2,4-Dinitrophenylhydrazons und die im Vergleich zu 46c, bei gleicher Intensitätsverteilung, paramagnetisch verschobenen Signale der Methylenprotonen des Cyclopentens im ^1H -NMR-Spektrum bestätigen das Vorliegen des Produktes. Das Aldehydproton absorbiert als Singulett bei 0.0τ .

Zur Darstellung von 48 wird der Aldehyd 47 in einem Tetrahydrofuran/Methanol-Gemisch im Verhältnis 1:1 mit Triphenylphosphin-benzylen umgesetzt^{60a,b)}. Nach 2 h Reaktionsdauer (68°C) erhält man ein Gemisch der beiden Diene 48a und 48b in 61 % Ausbeute. Nach dem Entfernen des Phosphinoxids trennt man 48a, 48b durch Kristallisation und präparative Schichtchromatographie (48a : 48b = 70 : 30).

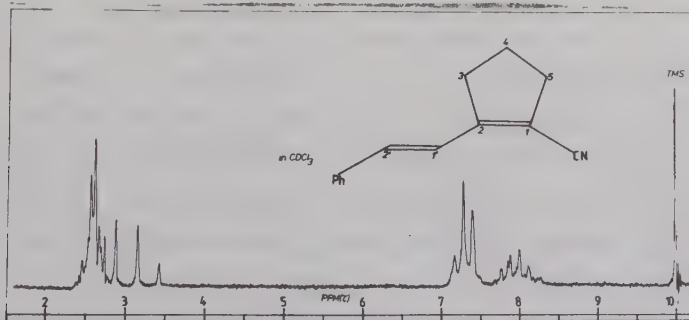


Abb. 5: ^1H -NMR-Spektrum von 48a (60 MHz, in CDCl_3)

<u>48a</u>	$\tau = 2.3 - 2.8$	m, Phenyl	
	$= 2.76$	<u>AB</u> , 1°-H	
	$= 3.24$	<u>AB</u> , 2°-H	$J_{AB} = 16.0\text{ Hz}$
	$= 7.1 - 7.5$	m, $3(3', 5, 5')\text{-H}$	
	$= 7.7 - 8.3$	m, $4(4')\text{-H}$	

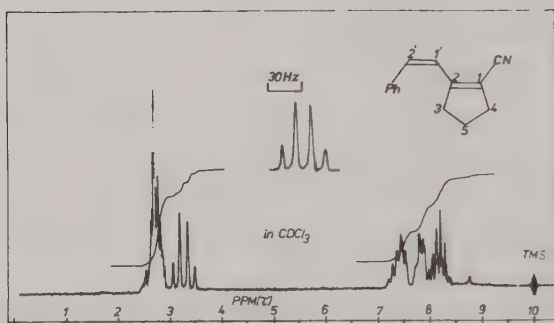


Abb. 6: ^1H -NMR-Spektrum von 48b (90 MHz, in CDCl_3)

<u>48b</u>	$\tau = 2.55 - 2.9$	m, Phenyl	
	$= 3.12$	<u>AB</u> , 1'-H	$J_{AB} = 12.0 \text{ Hz}$
	$= 3.37$	<u>AB</u> , 2'-H	
	$= 7.15 - 7.6$	m, 5 (5') -H	
	$= 7.65 - 7.9$	m, 3 (3') -H	
	$= 7.95 - 8.4$	m, 4 (4') -H	

Die Struktur der beiden Olefine ergibt sich in erster Linie aus den Kernresonanzspektren. Die beiden olefinischen Protonen 1'-H und 2'-H werden jeweils als AB-Spektrum registriert und ihre Kopplung von 16.0 Hz (48a) und 12.0 Hz (48b) belegt die trans- bzw. cis-Konfiguration der C/C-Doppelbindung ⁶²). Bestätigt wird diese Strukturzuordnung durch die unterschiedliche chemische Verschiebung der Protonen 1'-H in 48a,b, denn dieses Proton absorbiert in 48b aufgrund des fehlenden paramagnetischen Einflusses der Phenylgruppe an C-2' bei deutlich höherem Feld als in 48a ($\Delta \tau = 0.36 \text{ ppm}$).

Da die Reaktionsgeschwindigkeit der Epoxidation von 48a,48b mit m-CPBA relativ klein ist und nach zwei Tagen erst ca. 40 % der Diene umgesetzt sind, wird für den Reaktionsschritt 48a,48b 49a,49b Trifluorperessigsäure als Oxidationsmittel gewählt ^{49b}).

Mit diesem Reagens sind beide Diene in gepufferter Lösung (CH_2Cl_2 , Na_2HPO_4) in ca. 6 h quantitativ umgesetzt. Das Oxidationsprodukt von 48a (49a) wird aus Ethanol in Form weißer Kristalle erhalten ($\text{Fp} = 75^\circ\text{C}$); 49b konnte bisher nur als Öl isoliert werden.

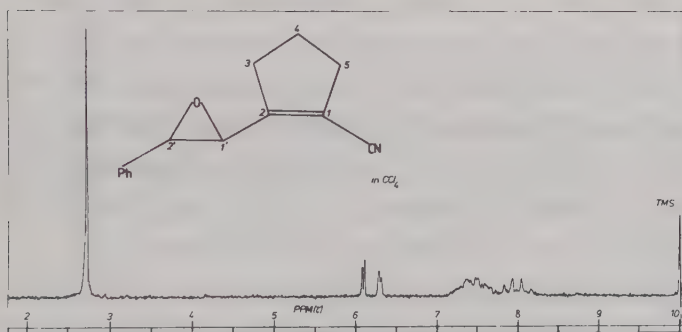


Abb. 7: ^1H -NMR-Spektrum von 49a (60 MHz, in CCl_4).

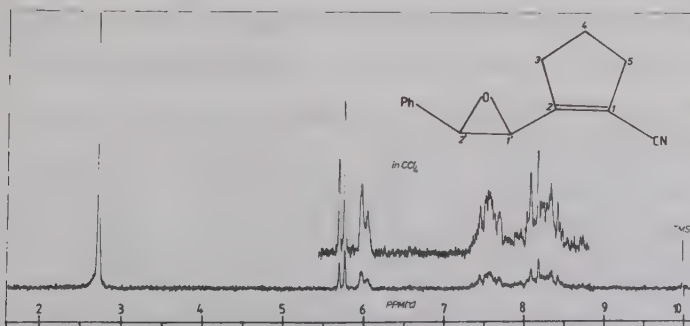


Abb. 8: ^1H -NMR-Spektrum von 49b (60 MHz, in CCl_4).

<u>49a</u>	$\tau = 2.6 - 2.8$	m, Phenyl
	$= 6.08$	<u>AB</u> , 2'-H $J_{AB} = 2.0 \text{ Hz}$
	$= 6.30$	<u>AB</u> , 1'-H
	$= 7.1 - 7.7$	m, 3(3', 5,5') -H
	$= 7.75 - 8.2$	m, 4(4') -H

<u>49b</u>	$\tau = 2.6 - 2.8$	m, Phenyl	
	$= 5.73$	<u>AB</u> , 2'-H,	$J_{AB} = 4.0 \text{ Hz}$
	$= 6.00$	<u>AB</u> , 1'-H	
	$= 7.3 - 7.75$	m, 5(5') -H	
	$= 8.0 - 8.5$	m, 3(3', 4,4')-H	

Die Struktur der beiden Oxidationsprodukte 49a, 49b ergibt sich im wesentlichen aus den Kernresonanzdaten. Die Dreiring-Protonen 1'-H/2'-H absorbieren als AB-Spektrum bei einem für das jeweilige Substitutionsmuster erwarteten Magnetfeld. Die Stellung der Substituenten am Oxiranring kann bestimmt werden mit Hilfe der Kopplungskonstanten $J_{1,2}$. Sie beträgt in 49a 2.0 Hz und liegt damit im typischen Bereich, der für trans-ständige Oxiranprotonen gefunden wird; der Wert von 4.0 Hz für diese Kopplung in 49b ist dagegen mit der cis-Stellung dieser Protonen im Einklang^{60a,61}). Unterstützt wird diese Strukturzuordnung durch die Beobachtung, daß die Epoxidprotonen in 49a bei höherer Feldstärke absorbieren als in 49b (1'-H: $\Delta\tau = 0.30 \text{ ppm}$; 2'-H: $\Delta\tau = 0.35 \text{ ppm}$). Diese Effekte sind zurückzuführen auf die diamagnetische Anisotropie des Phenylrings und der C=C-Bindung auf die benachbarten Protonen in 49a; sie werden auch registriert bei den Vinyloxiranen 44a-44d (s.S. 16ff) und bei den weiter unten beschriebenen Vinylcyclopropanen des Typs 40.

Erwartungsgemäß erfolgt also die Addition des Sauerstoffs an die Diene 48a,b streng stereospezifisch und man erhält aus 48a das trans- und aus 48b das cis-Oxiran.

2.1.4. Darstellung der Spiro-oxirane

Zur Darstellung der gewünschten Vinyl-spirooxirane sind die in der Literatur beschriebenen Epoxiketone 53, 54 und 55 günstige

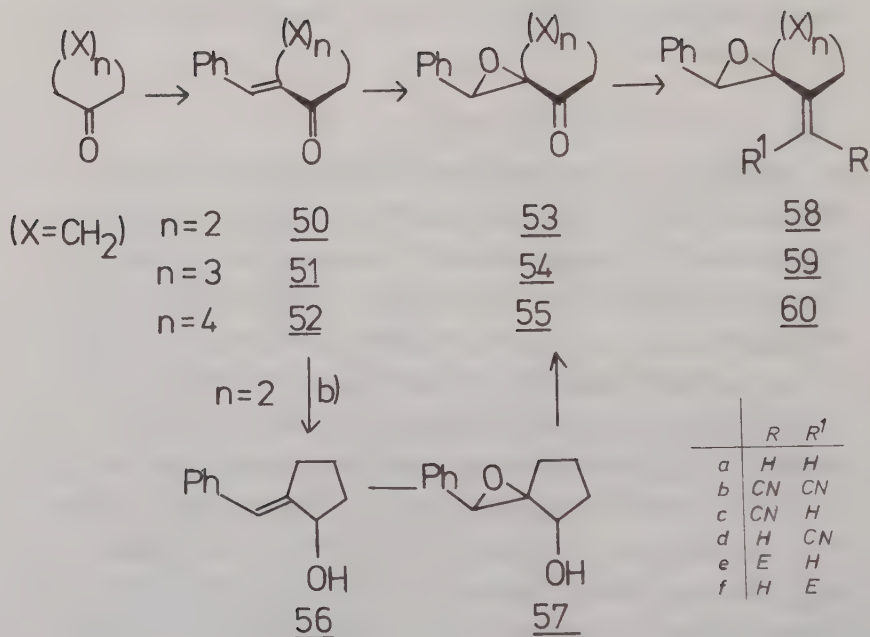
Ausgangsverbindungen. Aus diesen sollten durch Wittig- und Knoevenagelreaktion^{59,60} diverse Vinyllderivate zugänglich sein (siehe Schema 2).

2.1.4.1. Die Epoxiketone 53, 54, 55.

Die Synthese von 53, 54 und 55 geht in allen Fällen aus von den entsprechenden Cycloalkanonen, welche auf dem in Schema 2 skizzierten Weg über die Phenylenone 50, 51 und 52 zu den Epoxiketonen umgesetzt werden. Während 54 und 55 durch direkte Epoxidierung der olefinischen Vorläufer erhältlich sind^{72,73}), ist 53 auf diesem Weg nicht darstellbar, da das Fünfringderivat unter den Reaktionsbedingungen Baeyer-Villinger-Oxidation erfährt^{72,74}). Deshalb wurde der Umweg über 56 und 57 eingeschlagen. Ausbeutelimitierender Schritt dieser Synthese ist die mit N-Bromsuccinimid durchgeführte Oxidation von 57, welche 53 nur zu 20 % liefert. 53 konnte von uns durch Kombination von Säulen- und Plattenchromatographie erstmals rein isoliert werden (siehe Exp.Teil).

2.1.4.1.1. Die Struktur der Epoxiketone 53, 54 und 55.

Von diesen drei Verbindungen hat nur das Oxa-spiro [2.5] - octan-4-on 54 weitere Beachtung in der Literatur gefunden. So ist für 54 die (E)-Konfiguration der Phenylgruppe gesichert⁷⁵). In Analogie nehmen wir für 55 die gleiche Konfiguration an. Zwei Beobachtungen stützen diese Auffassung. So absorbiert 2-H im ¹H-NMR-Spektrum von 55 mit 5.83τ bei relativ tiefem Feld und damit im gleichen Bereich wie bei 53 (5.80τ) und 54 (5.83τ). Dies spricht für eine enge räumliche Nachbarschaft von 2-H und



der Carbonylgruppe⁷⁶⁾. Außerdem erfährt dieses Proton im ¹H-NMR-Spektrum bei Zugabe von Tris-(dipivaloyl-methanato)-europium (Eu (DPM)₃), das bevorzugt die Carbonylgruppe komplexiert⁷⁷⁾, eine paramagnetische Verschiebung von vergleichbarer Größenordnung wie 2-H in 54 (siehe Abb.9).

Für das Oxa-spiro [2.4]heptanon 53 folgt die Stellung des aromatischen Restes direkt aus der Reaktionssequenz 50→56→57→53, da hierbei die Epoxidierung 56→57 mit Persäuren durchgeführt wird und diese zweifelsfrei unter Retention verläuft^{49,76)}.

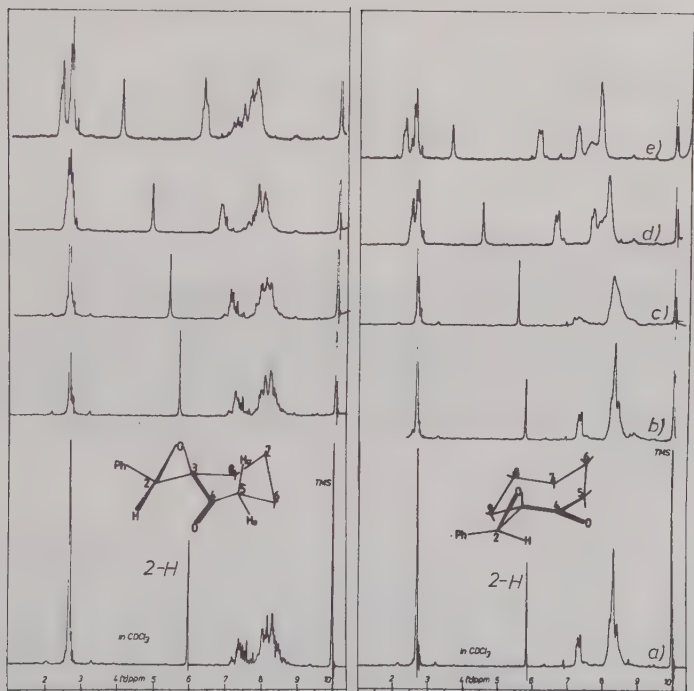
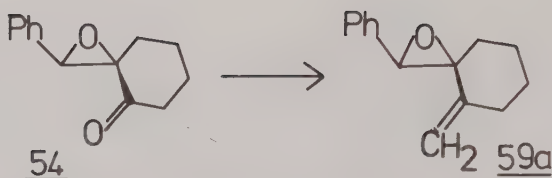


Abb.9: Veränderung der chemischen Verschiebung von 2-H von 54 und 55 (CDCl_3 ; 90 MHz); a) ^1H -NMR-Spektrum von 54/55 ohne Eu (DPM)₃. b) - e): ^1H -NMR-Spektren von 54/55 nach Zugabe steigender Mengen von Eu (DPM)₃.

2.1.4.2. Darstellung der Vinyloxirane 58, 59, 60.

2.1.4.2.1. Darstellung des exo-Methylen-oxirans 59a.

Das Vinyloxiran 59a wird aus 54 und äquimolarer Menge Triphenylphosphin-methylen in DMSO bei Raumtemperatur gewonnen. Nach 5 h Reaktionsdauer isoliert man 59a in 50 % Ausbeute:



Für 59a, das aus Ether/Hexan in Form farbloser Kristalle anfällt, wurde eine korrekte Elementaranalyse erhalten. Im IR-Spektrum ist insbesondere die charakteristische Lage der Valenzschwingung der exocyclischen C=C-Doppelbindung zu erwähnen (1645 cm^{-1}). Die $^1\text{H-NMR}$ -Daten werden im nachfolgenden Kapitel diskutiert.

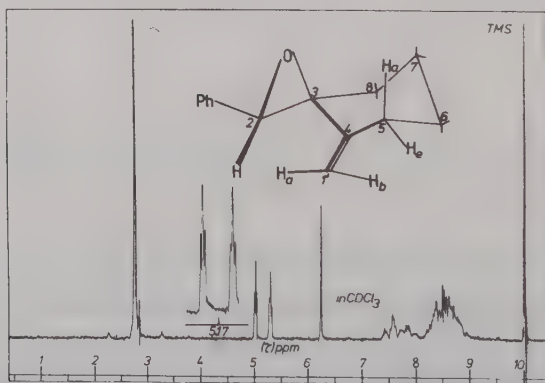


Abb. 10: $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von 59a (90 MHz, CDCl_3); für die $^1\text{H-NMR}$ -Daten siehe Tab. 4 S. 40.

2.1.4.2.2. Darstellung der Dinitrile 59b und 60b

Die beiden Dinitrile 59b und 60b werden durch Knoevenagel-kondensation⁵⁹⁾ der Epoxiketone 54 und 55 mit Malonitril erhalten. Die Umsetzung wird jeweils in Methylenchlorid als Lösungsmittel und mit Piperidin als Base bei 0°C bzw. 20°C

durchgeführt. 54 ist etwas reaktiver als 55 und ergibt nach weniger als 1 h 59b in 80 % Ausbeute. 60b wird nach 4 h Reaktionsdauer in 66 % Ausbeute isoliert. Das Cyclopentanonderivat 53 ergibt unter vergleichbaren Bedingungen kein Kondensationsprodukt.

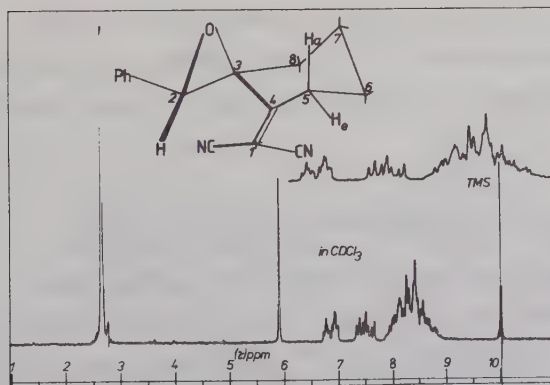
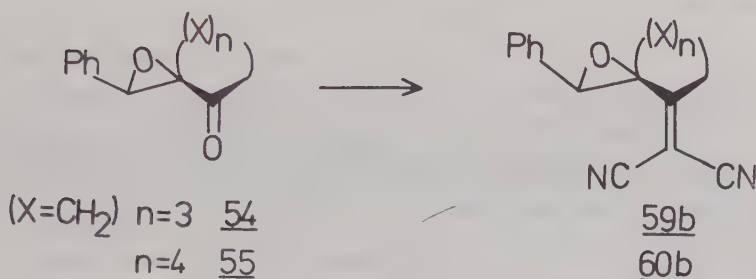


Abb. 11: ¹H-NMR-Spektrum von 59b (90 MHz; CDCl₃).

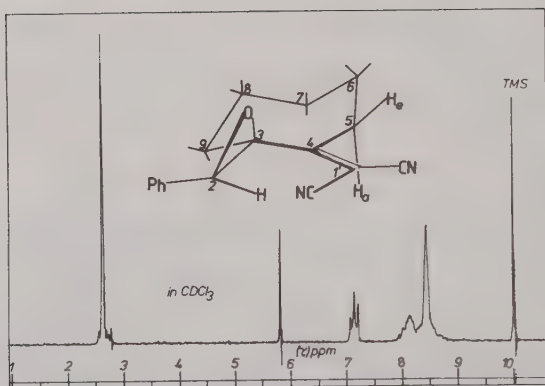
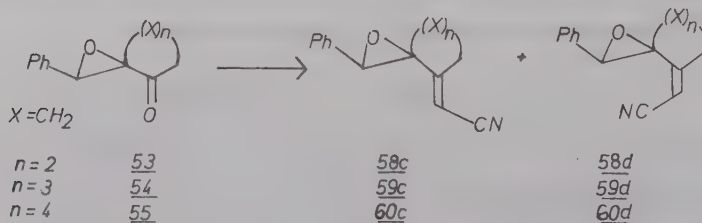


Abb. 12: ^1H -NMR-Spektrum von **60b** (90 MHz, CDCl_3).

Die ^1H -NMR-Daten der beiden Dinitrile sind in Tab. 4 S.40 aufgeführt. Die Diskussion der ^{13}C - und ^1H -NMR-Daten wird im Zusammenhang mit denen der übrigen Spirooxirane (s.u.) durchgeführt.

2.1.4.2.3. Synthese der Mononitrile **58c,d**; **59c,d**; **60c,d**.

Die Verbindungen **58c,d**, **59c,d**, **60c,d** werden aus den Ketonen **53,54,55** durch PO-Olefinierung mit Cyanmethanphosphonsäurediethylester nach Horner-Wittig (**60a,d**) dargestellt. Unter den gewählten Reaktionsbedingungen (15°C , Benzol) genügt bei **53**



eine Reaktionszeit von 15 min und bei 54 von 60 min; 55 ist von allen drei Ketonen das reaktionsträgst und ist im Vergleich zu 53 auch mit zweifacher molarer Phosphonatmenge erst nach 17-facher Reaktionsdauer vollständig umgesetzt.

Aus den Reaktionen der drei Ketone isoliert man jeweils zwei Substanzen c,d (Verhältnis s.Tab.10), die durch PSC und Kristallisation voneinander getrennt werden können. Die IR-Spektren, die Elementaranalysen und die Massenspektren sind mit der Annahme vereinbar, daß es sich bei den gebildeten Produkten um die Diastereomerenpaare 58c,d, 59c,d, und 60c,d handelt. Bestätigt wird diese Vermutung durch die ^1H -NMR- und ^{13}C -NMR-Daten, die eine exakte Strukturbestimmung der einzelnen Substanzen ermöglichen (Diskussion s.u.)

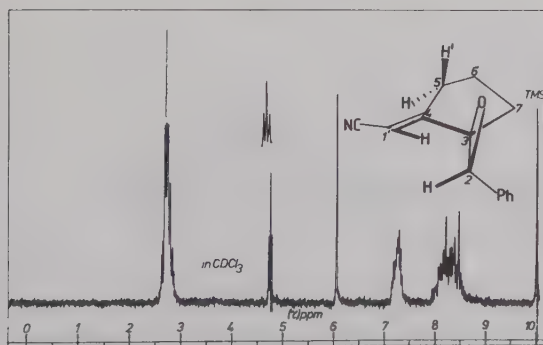


Abb. 13: ^1H -NMR-Spektrum von 58c (90 MHz, CDCl_3).

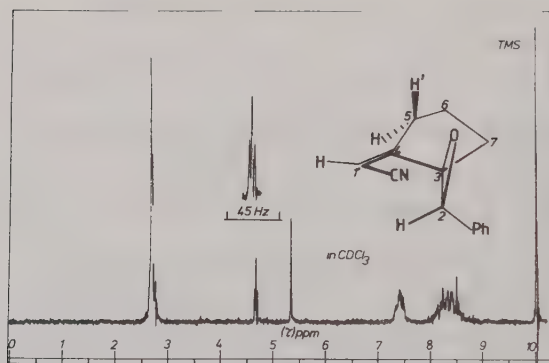


Abb. 14: ^1H -NMR-Spektrum von **58d** (90 MHz, CDCl_3).

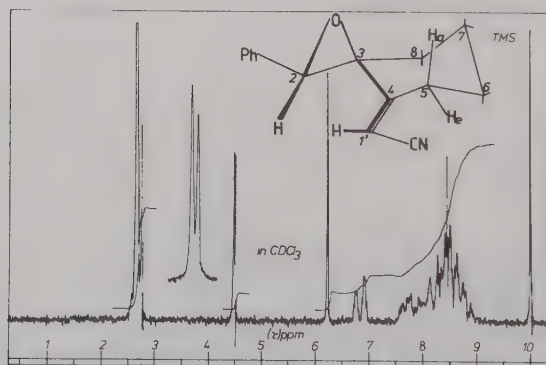


Abb. 15: ^1H -NMR-Spektrum von **59c** (90 MHz, CDCl_3).

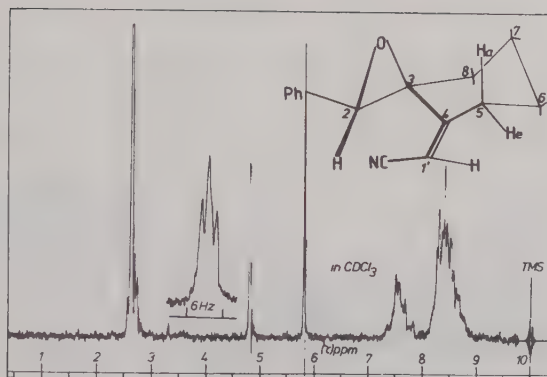


Abb. 16: ^1H -NMR-Spektrum von **59d** (90 MHz, CDCl_3).

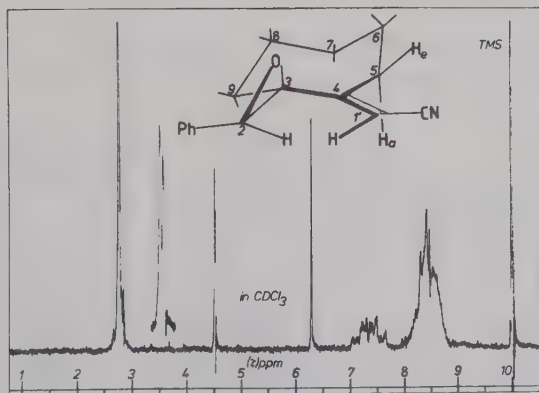
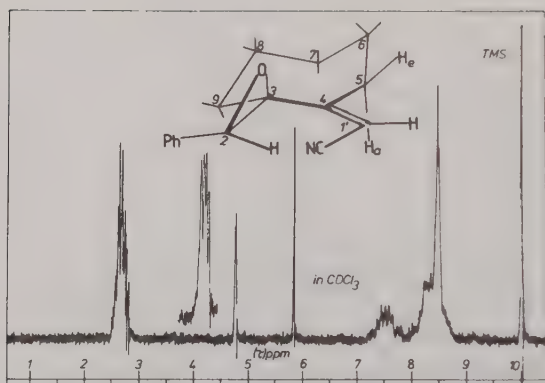


Abb. 17: ^1H -NMR-Spektrum von **60c** (90 MHz, CDCl_3).

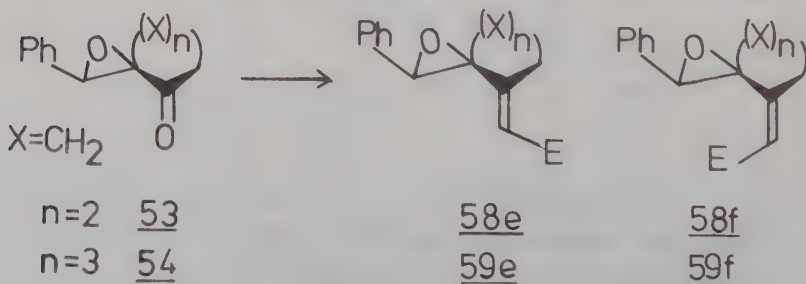


Die ^1H -NMR-Daten der Substanzen sind in Tab.4 und 5 zusammengefaßt.

Abb. 18: ^1H -NMR-Spektrum von 60d (90 MHz, CDCl_3).

2.1.4.2.4. Synthese der Monoester 58e,f und 59e,f

Die Monoesterverbindungen 58e,f und 59e,f werden wie die Mononitrile durch Wittig-Horner-Olefinierung hergestellt. Das Cyclopentanonderivat 53 ergibt unter den Reaktionsbe-



dingungen (10°C , 1h) ein Gemisch zweier Produkte 58e, 58f im Verhältnis 57 : 43 in 45 % Ausbeute. Eine Trennung von 58e, 58f ist trotz vielfältiger Bemühungen bislang nicht gelungen.

Die Reaktion des Ketons 54 mit Trimethylphosphonoacetat/NaH ist nach 2 h Reaktionsdauer abgeschlossen, und man erhält die zwei Produkte 59e, 59f im Verhältnis 16:84 in 85 % Ausbeute. 59e und 59f werden durch die Kristallisation aus Ether/Hexan voneinander abgetrennt.

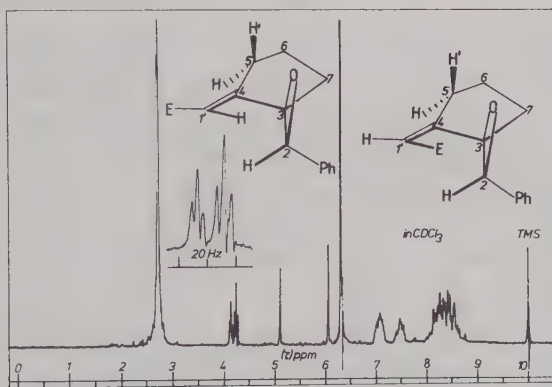


Abb. 19: ^1H -NMR-Spektrum von 58e, f (90 MHz, CDCl_3).

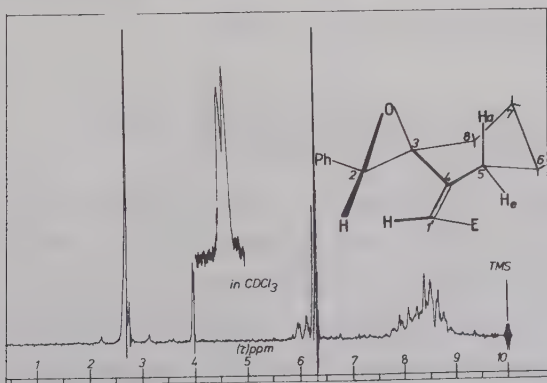
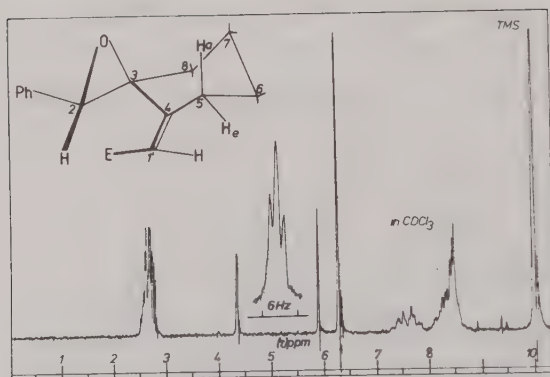


Abb. 20: ^1H -NMR-Spektrum von 59e (90 MHz, CDCl_3).



Die ^1H -NMR-Daten der Substanzen 58e,f und 59e,f sind in Tab. 4 zusammengefaßt.

Abb. 21: ^1H -NMR-Spektrum von 59f (90 MHz, CDCl_3)

Die ^1H -NMR-Daten von 58e,f, und 59e,f und die ^{13}C -Daten von 59e,f, die zusammen mit den Daten der übrigen Spiro-oxirane im folgenden Kapitel diskutiert werden, liefern die wichtigste Stütze dafür, daß es sich bei diesen Produkten um Vinyl-Spirooxirane der angegebenen Struktur handelt.

2.1.4.2.5. Die Strukturen der Spirooxirane 58, 59, 60;

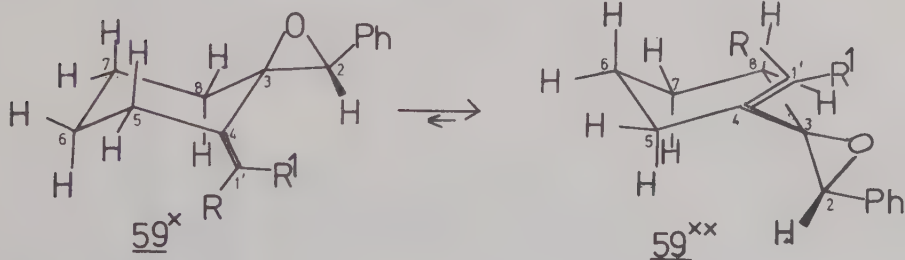
Diskussion der ^1H - und ^{13}C -NMR-Daten

Die Konstitution der auf den übersichtlichen Synthesewegen zugänglichen Vinyloxirane ist durch die üblichen analytischen Daten abgesichert (exp. Teil). Die Konfiguration am C-2 Atom der Ausgangsketone bleibt von der Wittig-Reaktion unberührt, d.h. die trans-Anordnung der Phenylgruppe ist auch gegenüber C-1' anzunehmen.

Eine weitere Stütze für die stereochemische Zuordnung an C-2 und zugleich Hauptkriterium für die konfigurative Festlegung der Vinylsubstituenten in den Derivaten c-f sind die ^1H - und ^{13}C -

Kernresonanzdaten, die in den Tabellen 4 - 6 zusammengestellt sind. Die in Tab. 6 gegebene Zuordnung der ^{13}C -Signale wurde - soweit sie nicht aus chemischen Verschiebungen und Intensitäten der Signale folgen - durch selektive Protonen- Entkopplungsexperimente, in einigen Fällen auch aus protonenunentkoppelten Spektren getroffen.

Da für die Sechsringverbindung 59 vollständige Daten der gesamten Reihe a-f vorliegen, sei die konfigurate Zuordnung an diesen Beispielen diskutiert.



Tab. 4 : ^1H -NMR-Daten der Spirooxirane $\underline{58c-f}$, $\underline{59e,f}$ und $\underline{60b-d}$ (90 MHz, CDCl_3).

	Oxirane	1'-H	2-H	5e-H	5a-H	ζ -Werte		CO_2CH_3	Ph-H	J (Hz)	
						6-H/7-H/8-H/9-H				1',5e	1',5a
	$\underline{58c}$	4.77	6.06	7.1	- 7.4	7.9-8.6			2.6-2.9	2.6	2.6
	$\underline{58d}$	4.70	5.35	7.3	- 7.5	8.0-8.8			2.6-2.8	2.2	2.2
	$\underline{58e}$	4.33	6.06	7.08	7.08	8.0-8.8	6.31		2.5-2.9	2.6	2.6
	$\underline{58f}$	4.13	5.10	7.47	7.47	8.0-8.8	6.31		2.5-2.9	1.9	1.9
	$\underline{59e}$	3.97	6.27	6.03	7.85	8.0-9.0	6.32	2.7		1.8	
	$\underline{59f}$	4.35	5.90	7.47	7.69	8.0-8.8	6.30	2.5-2.8		2.4 ^{a)}	
	$\underline{60b}$		5.83	7.0	- 7.3	7.9-8.8		2.5-2.7			
	$\underline{60c}$	4.50	6.27	7.0	- 7.7	8.0-8.8		2.6-2.9		0.9	
	$\underline{60d}$	4.78	5.83	7.2	- 7.8	8.0-8.8		2.5-2.8		2.7 ^{a)}	

a) $[J_{1',5a} + J_{1',5e}]$

Tab. 5 : ^1H -NMR-Daten der Oxa-spiro [2.5] octane 59a-d (360 MHz, CDCl_3).

Chemische Verschiebungen (τ -Werte)					Kopplungen (Hz) ^{a)}				
H	<u>59a</u>	<u>59b</u>	<u>59c</u>	<u>59d</u>	H, H	<u>59a</u>	<u>59b</u>	<u>59c</u>	<u>59d</u>
1 ^o (R)	5.21			4.77	1', 5a	2.0 ^{b)} 1.8 ^{c)}		2.2	1.6
1 ^o (R)	4.94		4.46		1', 5e b _x b)	0 ^{c)} b _x b)	0	0.8	
2	6.17	5.86	6.20	5.78	5a, 5e	14.0	14.5	14.5	14.5
5e	7.45	6.82	6.83	7.41	5e, 6e	4.0	4.0	2.0	5
5a	7.79	7.46	7.73	7.62	5e, 6a	4.0	4.0	4.0	5
6e	8.25	8.00	8.06		5e, 7e	2.0	1.5	2.0	1
6a	8.62	8.32	8.55	8.18	5a, 6a	12.5	11.5	13.5	10
7e	8.38	8.28	8.30	8.32	5a, 6e	4.5	5.0	5.0	4.5
7a	8.78	8.65	8.78	8.65	8a, 2	1.0	0.9	1.0	d)
8e	8.62	8.46	8.55	8.55	8a, 6e	d)	1.8	d)	d)
8a	8.39	8.13	8.32	8.18					
				8.32					

a) Näherungswerte nach Analyse erster Ordnung ($\pm 0.2\text{Hz}$)

b) ^4J trans 1^o, 5a

c) ^4J cis 1^o, 5a

d) Werte aus den Spektren nicht zu entnehmen.

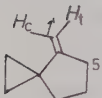
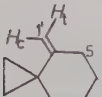
Tab 6: ^{13}C -chemische Verschiebungen in den Spiroverbindungen 58-60 (a)^{b)}.

C-Atom												
	<u>58c</u>	<u>58d</u>	<u>59a</u>	<u>59b</u>	<u>59c</u>	<u>59d</u>	<u>59e</u>	<u>59f</u>	<u>60b</u>	<u>60c</u>	<u>60d</u>	
2	67.78	65.20	66.37	65.34	66.83	64.85	66.44	65.94	64.95	67.53	65.04	
3	69.82	69.42	66.08	66.32	65.50	65.85	66.08	65.79	67.13	66.98	66.89	
4	168.90	166.91	148.29	179.73	165.52	164.93	160.16	156.84	183.36	168.95	168.01	
1'	90.50	90.37	106.24	82.44	91.78	92.17	111.26	113.84	86.26	94.33	96.32	
5	31.31	33.86	35.06	35.53	32.92	36.27	29.71	36.47	34.14	32.86	34.34	
6	21.07	21.17	26.66	26.78	25.62	27.13	25.89	28.52 ⁺	26.78 ⁺	30.19 ⁺	27.38 ⁺	
7	26.68	27.90	24.70	23.50	24.04	23.84	24.15	23.95	25.98 ⁺⁺	28.22	26.69 ⁺	
8			28.92	29.33	28.22	29.31	28.95	29.76 ⁺	24.60 ⁺⁺	24.20	25.15 ⁺	
9									28.78 ⁺	30.31 ⁺	29.51	
s-Ph	134.56	134.91	135.83	132.62	134.07	134.27	134.86	135.56	133.22	134.46	134.82	
o-Ph	126.37	126.46	126.44	126.62	126.51	126.61	126.51	126.81	126.75	126.55	126.77	
m-Ph	128.51	128.38	128.04	128.55	128.34	128.25	128.20	128.00	128.48	128.39	128.22	
p-Ph	128.51	128.38	127.49	128.82	128.34	128.06	127.94	127.51	128.48	128.26	127.91	
R/R'	116.73	115.19		111.95	116.68	116.06	167.41	166.59	111.27	116.97	116.28	
				111.11			51.06	51.48	111.26			

- a) in CDCl_3 ; δ -Werte in ppm (± 0.05 ppm) bei 25.2 MHz, interner Standard Tetramethylsilan ($\delta_{\text{TMS}} = 0$ ppm), Konzentration ca. 50 mg/ml, Meßtemp. 303°K.
- b) Die Zuordnung der mit einem oder zwei Kreuzchen gekennzeichneten δ -Werte ist innerhalb der Reihe jeweils vertauschbar.

Die Konformationen solcher Cyclohexan-Derivate lassen sich angenähert durch die beiden Sesselstrukturen 59^x und 59^{x*} wiedergeben, wobei bei Raumtemperatur rascher Austausch zwischen den Konformeren anzunehmen ist. Bei der verwandten Verbindung 62 führt z.B. der Austausch zwischen zwei Konformationen gleicher Energie zum Auftreten eines ¹H-NMR-Spektrums, das einem System mit zweizähliger Symmetrie entspricht⁷⁸⁾.

¹H-NMR-Daten⁷⁸⁾

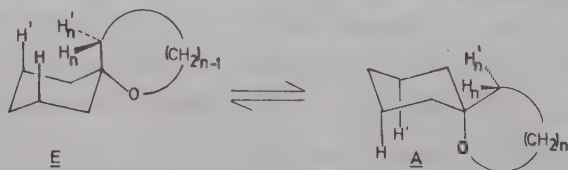
		$\tilde{\nu}$ -Werte			J (Hz)		
		1'-Hc	1'-Ht	5-H	1'c,5	1't,5	1'c,1't
	<u>61</u>	5.84	5.54	7.60	2.32	1.98	0.4
	<u>62</u>	5.55	5.53	7.80	-0.73	-1.25	2.26

Eingehende protonenspektroskopische Untersuchungen bei 90, 360 und 400 MHz ergaben, daß bei den Spirooctanen 59a-f stets eine Konformation stark bevorzugt ist. Dies folgt in erster Linie aus den für je ein axiales und ein equatoriales Proton typischen Kopplungskonstanten der Wasserstoffe an C-5 (vgl. dazu Tab. 4 und 5). Während für 59a und 59c auf praktisch ausschließliches Vorliegen von einem Konformeren geschlossen werden kann, deuten die Daten für 59b und 59d auf eine sehr starke Bevorzugung (>80%) einer der beiden Strukturen. Daß 59^{x*} diese Konformation sein muß, ergibt sich nicht nur aus Modellbetrachtungen (in 59^x besteht eine massive sterische Hinderung zwischen dem Oxiranproton und dem Rest R'), sondern auch in überzeugender Weise aus

der Beobachtung einer Vierbindungskopplung von ca. 1 Hz zwischen 2-H und dem axialen Proton an C-8 im Falle der Derivate 59a-c, für welche die Signale sicher zugeordnet werden können. Kopplungen dieser Art, für die ein W-Pfad Voraussetzung ist, wurden an ähnlichen Verbindungen bekannter Geometrie beobachtet⁷⁹⁾.

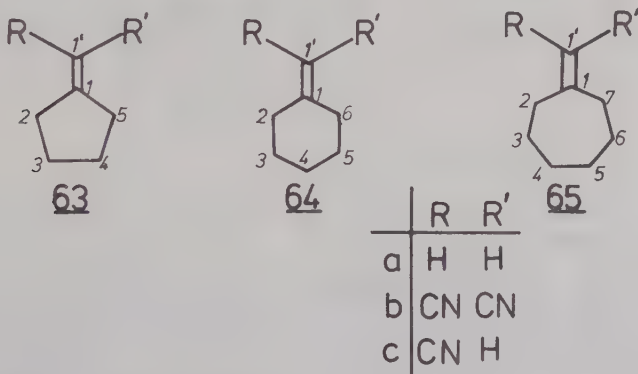
In eindeutiger und völlig konsistenter Weise folgt die konfigurative Zuordnung an C-1' und die Bestätigung der 'trans'-Stellung des Phenylrestes aus den in Tab. 7 zusammengestellten Substituenteneffekten der Nitril- bzw. Estergruppen auf ¹H- und ¹³C-chemische Verschiebungen. Dabei spiegeln die Effekte auf die chemische Verschiebung von C-1', 1'-H und C-4 (α- und β-Effekte) in erster Linie den elektronischen Einfluß der Substituenten wider und zeigen keine starke Abhängigkeit von der Stereochemie. Die Substituenteneffekte γ- und δ-ständiger Gruppen weisen hingegen eine ausgeprägte Abhängigkeit von der relativen Anordnung der jeweiligen Reste auf. So lassen die beträchtlichen Verschiebungen, die C-5 und 5-H in 59c bzw. 59e erfahren, nur den Schluß zu, daß in diesen Verbindungen der Substituent syn-ständig zur allylischen Methylengruppe angeordnet ist. Effekte ähnlicher Größe werden auch in den zum Vergleich

+) In der Reihe der Oxa-1-spiro[n.5]alkane (n=4,5) wird eine Bevorzugung der Konformation A gefunden, in der das O-Atom die axiale Position einnimmt. Besonders deutlich ist dieser Effekt bei n=5,



während für n=4 ΔG° der Konformeren A/E relativ gering ist. Offensichtlich ist die syn-axiale Wechselwirkung H/Hn bzw. H'/Hn' für n=5 größer als für n=4⁸⁰⁾.

aufgeführten Verbindungen 63-65 beobachtet (vgl. Tab. 8). Andererseits sprechen die in 59d und 59f gemessenen Unterschiede hinsichtlich der chemischen Verschiebungen von C-2 und 2-H zugunsten der syn-Stellung des Substituenten zum Oxiranring. Eine weitere Stütze für diese Zuordnung bilden die Allyl-Kopplungen $J_{1',5'}$, deren Werte - im Einklang mit experimentellen Befunden und theoretischen Vorstellungen⁷⁸⁾ - die erwartete stereochemische Abhängigkeit zeigen.



Tab. 7. Substituenteneffekte der Nitril- und Estergruppen auf ^1H - und ^{13}C -chemische Verschiebungen in den Verbindungen 59c-59f^{a)}.

C-/H-Atom	<u>59c</u>	<u>59d</u>	<u>59e</u>	<u>59f</u>
C-1'	-14.46	-14.07	5.02	7.60
1'-H	0,48	0,44	0,97	0,86
C-4	17.23	16.64	11.87	8.55
C-5	- 2.14	1.21	- 5.35	1.41
5-He	0.62	0.04	1.42	0.02
5-Ha	0.06	0.17	0.06	0.10
C-2	0.46	- 1.52	0.07	- 0.43
2-H	- 0.03	0.39	- 0.10	0.27

a) Angegeben sind die Differenzen der ^{13}C - δ / ^1H - γ -Werte zwischen der betrachteten Verschiebung und 59a (vgl. Tab. 4-6).

Tab. 8: ^{13}C -chemische Verschiebungen in den Methylencycloalkanen 63-65a).

C-Atom	δ - Werte								
	<u>63a</u> ^{b)}	<u>63c</u> ^{c)}	<u>63b</u> ^{d)}	<u>64a</u> ^{b)}	<u>64c</u> ^{c)}	<u>64b</u> ^{d)}	<u>65a</u> ^{e)}	<u>65b</u> ^{d)}	<u>65c</u> ^{c)}
1'	104.6	90.53	81.4	106.6	92.03	82.6	110.8	95.06	84.8
1	153.3	174.16	192.4	150.0	168.70	185.0	151.9	171.58	188.8
2	33.1	33.54	36.2	35.6	33.19	34.8	36.5	34.44	36.3
3	26.7	26.35	26.0	28.5	27.98	28.0	29.8	29.52	29.1
4	26.7	25.89	26.0	26.5	25.64	25.1	28.8	27.58	26.2
5	33.1	34.59	36.2	28.5	27.60	28.0	28.8	26.63	26.2
6				35.6	35.98	34.8	29.8	29.22	29.1
7							36.5	37.27	36.3
CN	117.32	111.9			116.94	111.7		117.16	112.0

a) Die Zuordnung der mit einem Sternchen gekennzeichneten δ -Werte ist unsicher.

b) Lit. 81).

c) Diese Arbeit ; Meßbedingungen s. Angaben bei Tab. 6.

d) Lit. 82).

e) Lit. 83).

Die recht geringe Beeinflussung der δ -Werte der aromatischen C-Atome durch die C-1'-Substituenten sprechen ebenso wie die schon erwähnte W-Kopplung zwischen 2-H und 8a-H für die an C-2 angenommene trans-Anordnung der Phenylgruppe.

Für das Isomerenpaar 59e,f wurde die Abhängigkeit der chemischen Verschiebung der Protonen 2-H und 5-He von einer zunehmenden Eu(DPM)_3 -Konzentration gemessen. Da die zum Liganden

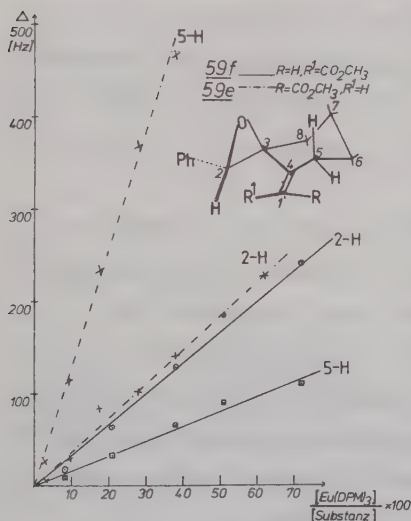


Abb.22: Veränderung Δ (Hz) der chemischen Verschiebung von 2-H und 5-He für 59e,f bei Zugabe von Eu(DPM)_3 (90 MHz, CDCl_3).

C-1' Atoms in 59e bzw. 59f.

Für die Oxa-spiro [2,4] heptane 58, die im Gegensatz zu dem System 59 in einer relativ starren Konformation (mit fast planarem Cyclopentanring) vorliegen müssen, können die Zuordnungen in

benachbarten Protonen in erster Näherung umgekehrt proportional der dritten Potenz ihres Abstandes zum Eu-Atom paramagnetisch verschoben werden⁷⁷⁾, kann aus dem Grad der Beeinflussung der einzelnen Protonen auf ihre jeweilige Lage im Molekül geschlossen werden. Wie das Experiment zeigt (s. Abb.22), wird in 59e 5-He und in 59f das Oxiranproton 2-H besonders stark paramagnetisch beeinflusst. Diese Beobachtung ist unter der zutreffenden Voraussetzung, daß in beiden Substraten die Methoxycarbonylgruppe bevorzugt komplexiert wird⁷⁷⁾, ein weiterer Hinweis auf die E- bzw. Z-Konfiguration des

ähnlicher Weise aus den Differenzen der chemischen Verschiebungen eines Isomerenpaares gewonnen werden. So treten zwischen den Paaren 58c/58d und 58e/58f Differenzen für 5-H (0.2-0.3 ppm) und C-5 (-1.6 ppm für 58c/58d) sowie für 2-H (0.71-0.96 ppm) und C-2 (+ 2.3 ppm für 58c/58d) auf, welche die gleiche Richtung wie die von 59 haben. Die gegenüber den entsprechenden Verbindungen der 59-Reihe größeren Effekte auf 2-H und C-2 lassen sich auf eine unterschiedliche geometrische Anordnung der Gruppe R' zurückführen und bezeugen damit klar die in erster Linie räumliche Natur dieser Substituenteneffekte. Auch die Allylkopplungen zeigen wieder die mit der getroffenen Zuordnung konsistente stereochemische Abhängigkeit (Tab. 4).

Für die Verbindungen 60c und 60d lässt sich die sterische Zuordnung an C-1' ebenfalls aus den Verschiebungsdifferenzen der Signale für C-5 (-1.5 ppm) und 5-H (0.2 ppm), sowie der für C-2 (2.5 ppm) und 2-H (0.44 ppm) ableiten. Aussagen über die Konformation dieser Derivate sind indes an Hand der vorliegenden Daten nicht zu treffen (wegen der höheren Flexibilität des carbocyclischen Ringes dürfte 60 in mehreren, energetisch nur wenig verschiedenen Vorzugskonformationen vorliegen).

Aus den chemischen Verschiebungen der Protonen an C-1' lassen sich Aussagen über die Auswirkung des Oxiranrings auf die Absorptionsfrequenz räumlich benachbarter Wasserstoffe gewinnen. In 58 hat der Heterocyclus praktisch keinen Einfluß, in 59 bewirkt er eine Tieffeldverschiebung (vgl. $\delta_{1'-H}$ in 59a; Tab. 5) und in 60 scheint ebenfalls eine Tieffeldverschiebung des syn-Protons (in 60c) zu bestehen. Bei entsprechenden Cyclopropanverbindungen wird entweder eine Hochfeldverschiebung (vgl. 61) oder kein Effekt (62) beobachtet. Im Einklang mit Befunden an anderen Oxiran-Derivaten übt daher das Heteroatom eine Tieffeldverschiebung aus⁸⁴⁾.

2.1.5. Diskussion der Vinyloxiransynthesen

Die oben beschriebenen Vinyloxirane sind überwiegend durch die Wittigreaktion⁶⁰⁾ zugänglich gemacht worden. Die von uns hauptsächlich eingesetzten Phosphonat-Ylide der Horner-Variante eignen sich insbesondere für die Olefinierung von Ketonen^{60a,c,d)}.

Bis zu Beginn dieser Arbeit ist nur in drei Fällen über die Umsetzung von Epoxycarbonylverbindungen mit Phosphonaten berichtet worden⁸⁵⁾. Wie diese und unsere Ergebnisse zeigen (siehe Tab. 9, 10), lassen sich solche Substrate unter milden Bedingungen und mit guten Ausbeuten in die erwarteten Olefine überführen. Die deutlich

Tab. 9: Verhältnis der (E)/(Z)-Isomeren bei der Horner-Wittig-Olefinierung der Epoxialdehyde 43a/43b.

Epoxialdehyd	Vinyloxiran	(E)/(Z)-Verhältnis ^{a)}	Ausbeute ^{b)}
<u>43a</u>	<u>44a</u> : <u>44b</u>	6 : 4	67 %
<u>43b</u>	<u>44c</u> : <u>44d</u>	7 : 4	

a) ¹H-NMR-spektroskopisch bestimmt,

b) Durchschnittswert, nicht optimiert.

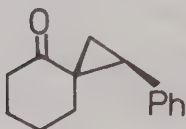
Tab. 10: Verhältnis der (E)/(Z)-Isomeren bei der Horner-Wittig-Olefinierung der Epoxiketone 53, 54, 55.

Epoxiketone	Vinyloxiran	Verhältnis ^{a)}		Gesamtausbeute ^{b)} %
		<u>c/d</u>	<u>e/f</u>	
<u>53</u>	<u>58</u>	31:20	40:30	ca. 50
<u>54</u>	<u>59</u>	45:55	10:50	ca. 90
<u>55</u>	<u>60</u>	60:30		ca. 80

a) ¹H-NMR-spektroskopisch aus dem Rohgemisch bestimmt,

b) Durchschnittswerte, nicht optimiert.

größere Reaktivität der Aldehyde 43a, 43b im Vergleich zu den Ketonen 53 - 55 war vorauszusehen. Interessant ist jedoch, daß bei der Wittigumsetzung des Ketons 66 (s.S. 143), dem isocyclischen Analogon von 54, eine Olefinbildung nur mit Cyanmethanphosphonsäure-diethylester und nicht mit dem Phosphonessigsäure-trimethylester beobachtet wird.



66

Die geringere Reaktivität der Carbonylgruppe in 66 im Vergleich zu 54 dürfte zurückzuführen sind auf die ausgeprägte Elektronendonatoreigenschaft⁸⁶⁾ von Cyclopropanringen. Daß beim Oxiranring derartige konjugative Wechselwirkungen mit benachbarten sp^2 -Zentren so gut wie nicht auftreten, zeigen sehr überzeugend die Solvolysenexperimente von Peters mit 2-Oxiranyl-2-propyl-p-nitrobenzoat⁸⁷⁾.

Die Wittig-Reaktion verläuft in ihrer ursprünglichen Form häufig nur mit geringer Stereoselektivität⁸⁸⁾, ergibt jedoch mit der von uns angewandten Variante der P-O-Olefinierung meist bevorzugt trans-Olefine^{60d, 85)}. Überraschend an unseren Ergebnissen ist die starke Variation des cis/trans-Verhältnisses. Während bei 44, 58 und 60 jeweils die (E)-Isomeren überwiegen (besonders deutlich bei 44 und 60) werden bei den Cyclohexan-derivaten 59 die (Z)-Produkte d und vor allem f bevorzugt gebildet. Diese scheinbare Inkonsistenz dürfte allein auf sterische Einflüsse zurückzuführen sein, welche wegen der Flexibilität der Systeme 59 / 60 nur ungenau abgeschätzt werden können.

Das Oxiranpaar 49a, 49b wird erhalten durch regioselektive Epoxidierung der elektronenreicheren C=C-Bindung in den

Dienen 48a,48b. Diese Reaktion hat sich in den Fällen als günstig zur Vinyloxiransynthese erwiesen, in denen die Unterschiede in der Elektronendichte der beiden C=C-Bindungen genügend groß sind^{49b,89}).

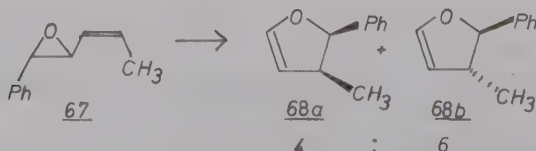
2.2. Thermolyse der Vinyloxirane

2.2.1. Einführung

Die Thermolyse-experimente mit den Vinyloxiranen werden entweder in gutgereinigten Lösungsmitteln (Brombenzol, Isooctan) oder unter den Bedingungen der Kurzzeitpyrolyse durchgeführt. Dabei werden benzolische Lösungen der Epoxide in einer Stickstoffatmosphäre durch ein elektrisch beheiztes, senkrecht angeordnetes Glasrohr getropft und anschließend in einer Kühlfalle aufgefangen. Obwohl es sich nicht um echte, im Vakuum durchgeführte Gasphasenreaktionen handelt [die Kontaktzeiten sind relativ lang (10-20 sec.), und sicherlich haben die Moleküle auch nach dem Verdampfen noch engen Kontakt untereinander], erbringt diese Versuchsanordnung überraschend gute Resultate mit hohen Ausbeuten.

2.2.2. Thermolyse von 44a und 44b

Die beiden isomeren Vinyloxirane 44a und 44b unterscheiden sich nur in der Stellung der Reste an der C=C-Bindung. Da E,E-konfigurierte Vinylepoxide wie 44a bekanntlich in sehr hoher Stereoselektivität cis-2,3-Dihydrofurane ergeben^{44,45)}, erwartet man bei der Pyrolyse dieser Verbindung die Bildung eines entsprechend konfigurierten Heterocyclus. Fraglich und deshalb von besonderem Interesse ist dagegen die Stereochemie bei der Ringerweiterung von 44b, weil bisher erst ein derartiges Oxiran (67) mit Z-konfiguriertem Vinylrest thermolysiert worden ist und dieses weitgehend unselektiv die beiden cis- und trans-2,3-Dihydrofurane 68a und 68b ergibt^{44a)}.



44a und 44b lagern bei 180°C in Brombenzol in 20 h (44a) bzw. 50h (44b) vollständig in neue Produkte um. Da bei derart langen Reaktionszeiten die Gefahr der Zersetzung einzelner Produkte groß ist, wird zur präparativen Darstellung der Umlagerungsprodukte das Verfahren der Kurzzeitthermolyse angewandt. Auch unter diesen Bedingungen zeigt sich, daß die Reaktivität der zwei Vinyloxirane nur wenig verschieden ist, und die Isomerisierung bei 300°C (44a) bzw. 320°C (44b) vollständig erfolgt.

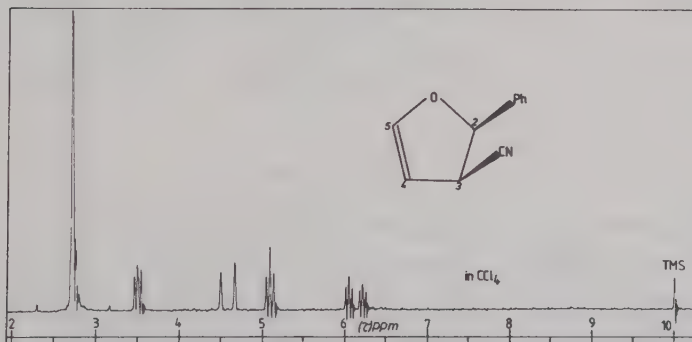


Abb. 23: $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von 69a (60 MHz, in CDCl_3)

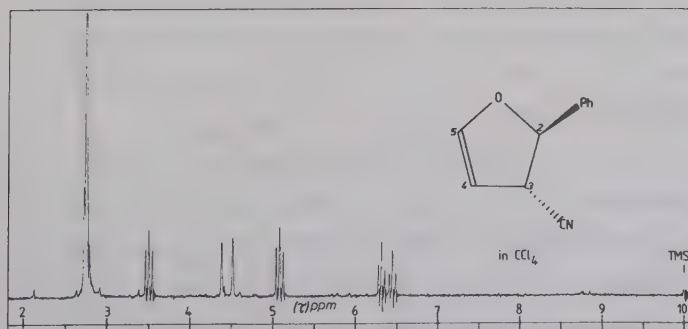
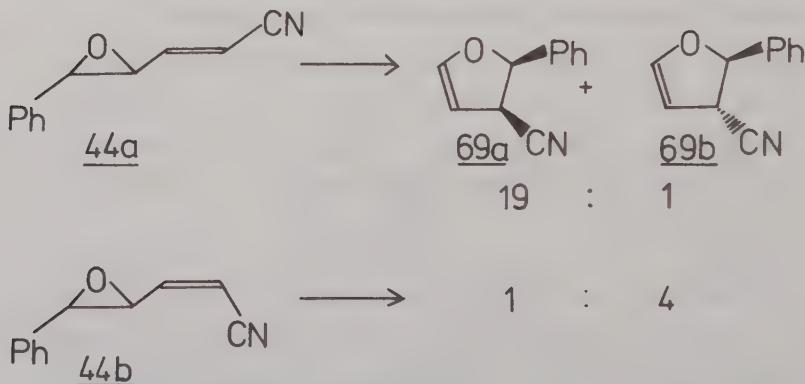


Abb. 24: $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von 69b (60 MHz, CDCl_3)

Die $^1\text{H-NMR}$ -Daten von 69a und 69b sind in Tabelle 11 aufgeführt.

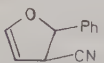
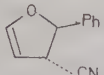
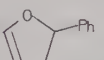
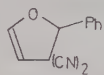
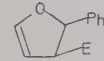
Bei beiden Reaktionen isoliert man jeweils die gleichen Produkte (69a und 69b) in guten Ausbeuten (ca. 70 %). Interessanterweise sind jedoch die Produktverhältnisse der zwei Pyrolyseexperimente gravierend verschieden. So erhält man 69a und 69b bei der Reaktion von 44a im Verhältnis 19:1 und bei der Thermolyse von 44b im Verhältnis 1:4.



69a und 69b sind farblose Öle, die bisher nicht kristallin erhalten werden konnten. Daß es sich jeweils um Isomere der eingesetzten Oxirane handelt, zeigt der Molekülpeak im Massenspektrum mit einem m/e-Wert von 177.

Die Vermutung, daß es sich bei den Thermolyseprodukten um die 2,3-Dihydrofurane mit der Struktur 69a, 69b handelt, wird durch ihre $^1\text{H-NMR}$ -Spektren bestätigt (siehe Tab. 11; vgl. Daten der Verbindungen 70 - 71).

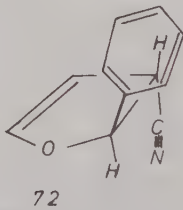
Tab. 11: ^1H -NMR-Daten von 69,70,71,71' [τ (ppm), J(Hz)]

	2-H	3-H	4-H	5-H	$J_{2,3}$	$J_{3,4}$	$J_{3,5}$	$J_{4,5}$	Lit.
 <u>69a</u>	4.58	6.13	5.09	3.50	10.0	2.5	2.0	2.7	a)
 <u>69b</u>	4.35	6.25	4.99	3.40	7.8	2.1	2.25	3.0	a)
 <u>70</u>	4.55	6.98 7.50	5.14	3.61	10.6 8.8	2.4	2.4	2.8	(44)
 <u>71</u>	4.11	---	4.69	3.13	---	---	---	2.8	(45a)
 <u>71'</u>	4.33	6.00	5.03	3.38	11.0	2.4	2.0	2.8	(45a)

a) diese Arbeit.

So absorbieren die zum Sauerstoff α -ständigen olefinischen Protonen 5-H erwartungsgemäß bei niedrigstem Feld (69a: 3.50 τ ; 69b: 3.40 τ). Die vicinale Kopplung $J_{5,4}$ mit 2.7 Hz (69a) bzw. 3.0 Hz (69b), sowie die Allyl-Kopplung $J_{5,3}$ (2.0 Hz (69a); 2.25 Hz (69b)) sind von der für Fünfringsysteme typischen Größenordnung⁹⁰⁾. Bei charakteristisch hohem Feld erscheint das Signal des β -Vinyl-etherprotons 4-H (τ = 5.09 ppm(69a); 4.99 τ (69b))^{45,91} das außer mit 5-H auch mit 3-H koppelt ($J_{4,3}$ = 2.5 Hz (69a) bzw. 2.1 Hz (69b)). Die Stellung der C-2- und C-3-Substituenten in 69a/69b läßt sich aus den Kopplungskonstanten von 2-H und 3-H ableiten. Sie beträgt bei 69a 10.0 Hz und ist damit vergleichbar groß wie in 70 und 71 (10.6 bzw. 11.0 Hz). Diese Größenordnung ist charakteristisch für eine derartige cis-Kopplung in 2,3-Dihydrofuranen^{32,92)} - entsprechend einem Diederwinkel von 10-20°. In 69b ist $J_{2,3}$ mit 7.8 Hz beträchtlich kleiner als in 69a und damit im typischen Bereich der entsprechenden trans-Kopplung (Diederwinkel 130-140°)^{93,94)}.

Die aus den Kopplungskonstanten abgeleitete Konfiguration an C-2/C-3 in 69a/69b wird zusätzlich bestätigt durch die unterschiedliche chemische Verschiebung von 2-H / 3-H in 69a/69b. So erfährt in 69b 2-H durch die benachbarte Nitrilgruppe eine paramagnetische Verschiebung von 0.23 ppm im Vergleich zu 69a⁹⁵⁾. 3-H absorbiert im trans-Isomeren 69b bei um 0.12 ppm höherem Feld als in 69a, dies ist eine Folge des diamagnetischen Anisotropieeffektes der Phenylgruppe, die in solchen Verbindungen bevorzugt senkrecht zur Ebene des Fünfrings angeordnet ist^{23,24,92)} (vgl. 72).



Bemerkenswert am Thermolyseergebnis der beiden Vinyloxirane ist die Stereospezifität der Reaktion, die im Fall der cis-Verbindung (69a) 95 %, im Fall des trans-Isomeren (69b) ca. 80 % beträgt.

2.2.3. Thermolyse der Vinyloxirane 49a und 49b

Die Verbindungen 49a und 49b sind weitere Vinyloxirane mit Z-konfigurierter C/C-Doppelbindung. Im Vergleich zum weiter oben untersuchten Beispiel 44a ist der Vinylrest in 49a/49b Teil eines Cyclopentenringes. Die bei 44b prinzipiell mögliche Gefährdung der konfigurativen Stabilität der C=C-Bindung ist bei 49a,49b nicht vorhanden.

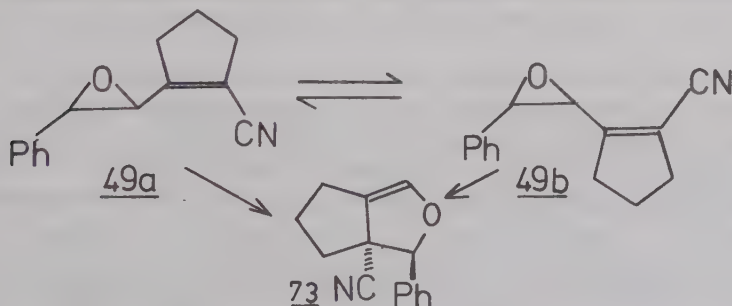
Bei der Untersuchung dieser zwei Oxirane interessierte vor allem der Grad der Stereoselektivität der zu erwartenden Ringerwei-

terung sowie ein möglicher Unterschied in der Reaktivität im Vergleich zu 44b.

49a erweist sich als außerordentlich stabil. Bei 180°C (in D_5 -Brombenzol) kann man erst nach 10 h eine merkliche Bildung des cis-Isomeren 49b ^1H -NMR-spektroskopisch nachweisen (ca. 4 %). Nach 30 h ist die Gleichgewichtseinstellung (49a : 49b = 92 : 8) erreicht. Von 49b ausgehend kommt man in 3 h zum gleichen Isomerenverhältnis. Es entspricht einer Gleichgewichtskonstanten von $K (180^{\circ}\text{C}) = 11.5$ und zeigt, daß das cis-Isomere 49b um 9.2 kJ/mol energiereicher ist als 49a.

20 h nach Thermolysebeginn zeigt sich die langsame Bildung eines weiteren Produktes, das wegen der langen Reaktionszeit bei 180°C vorteilhaft unter den Bedingungen der Kurzzeithermolyse hergestellt wird. Bei $270^{\circ} - 300^{\circ}\text{C}$ isoliert man 73 als Hauptprodukt sowohl aus dem Pyrolysat von 49a als auch von 49b.

In diesem Temperaturbereich ist die Umsetzung nicht vollständig



(ca. 75 %), und man isoliert jeweils noch ein Gemisch aus 49a/49b.

Eine Erhöhung der Temperatur auf über 300°C erweist sich als nicht günstig, da schon bei dieser Temperatur die Bildung weiterer Produkte beobachtet wird. So isoliert man bei 300°C neben 41-47% 73 (siehe Tab. 12) 10 % eines Gemisches aus mindestens 3 Substanzen, deren Reindarstellung bisher nicht

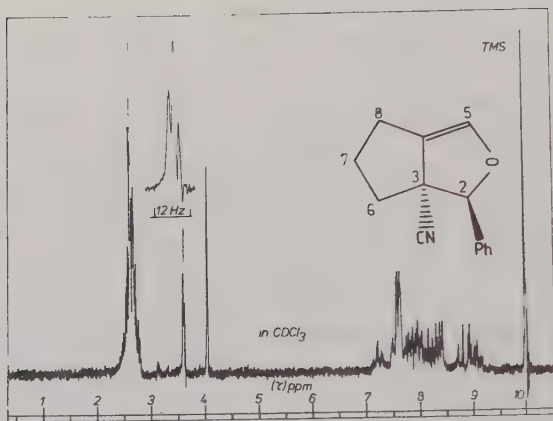
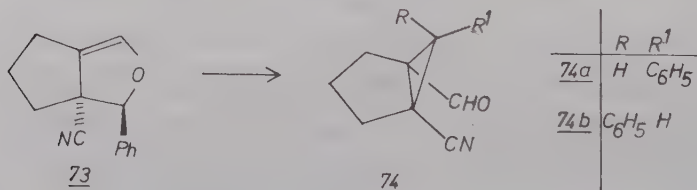


Abb. 25: ^1H -NMR-Spektrum von **73** (90 MHz, in CDCl_3)

$\tau = 2.4 - 2.8$	m, Phenyl
$= 3.62$	dd, 5 -H $J_{5,8} = 1.2 \text{ Hz}$
$= 4.06$	s, 2-H $J_{5,8'} = 1.8 \text{ Hz}$
$= 7.1 - 9.2$	m, 6(6', 7.7', 8,8') - H

gelingen ist, und deren Anteil bei höherer Temperatur auf Kosten von **73** noch ansteigt⁺⁾ . Wie sich die Produktverteilung

⁺⁾ Bei zwei dieser Produkte handelt es sich vermutlich um die beiden Cyclopropylaldehyde **74a**/**74b**. Hinweise darauf lassen sich dem ^1H -NMR-Spektrum des Gemisches entnehmen (**74a**: $\tau = 0.84 \text{ ppm, s, CHO}$ und $\tau = 6.91 \text{ ppm, s, R} = \text{H}$; **74b**: $\tau = 0.59 \text{ ppm, s, CHO}$ und $\tau = 6.40 \text{ ppm, s, R}^1 = \text{H}$). Umwandlungen von 2,3-Dihydrofuranen zu Cyclopropyl-



carbonylverbindungen, die thermisch⁹⁶⁾ und auch photochemisch erfolgen können⁹⁷⁾, sind schon häufig beobachtete, in manchen Fällen reversible Reaktionen⁹⁸⁾.

bei dieser Temperatur insgesamt darstellt, geht aus Tabelle 12 hervor.

Tabelle 12

Produktverteilung der Kurzzeiththermolyse von 49a und 49b bei 300°C

Edukt	Umsatz (%)	<u>73</u> (%) ^{a)}	<u>73</u> : <u>49a</u> : <u>49b</u>
<u>49a</u>	78.7	46.5	63 : 29 : 8
<u>49b</u>	72.0	40.8	51 : 31 : 18

a) Ausbeute bezogen auf umgesetztes Edukt

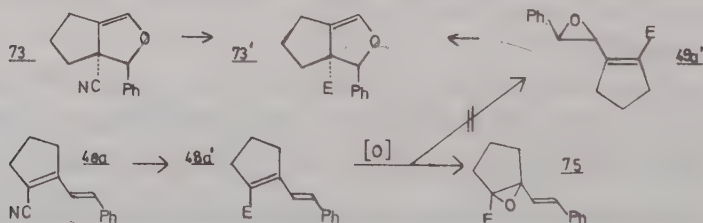
Bei 73 handelt es sich um ein farbloses Öl, das bisher nicht kristallin erhalten werden konnte. Der Molekularpeak im Massenspektrum mit einem m/e-Wert von 211 zeigt, daß 73 ein Isomeres von 49a,b ist. Die Elementaranalyse spiegelt eine entsprechende Elementzusammensetzung wider. Im IR-Spektrum spricht die intensive Bande bei 1665 cm⁻¹ für eine Vinylother- C=C-Bindung⁹⁹⁾. Daß es sich um ein 3,4-annelliertes 2,3-Dihydrofuran handelt, wird durch die ¹H-NMR-Daten bestätigt. So registriert man bei 3.62 τ das Signal des zum Sauerstoffatom α-ständigen olefinischen Protons 5-H. Dieses Proton absorbiert damit bei nur wenig höherem Feld als die 5-H Protonen in 69a,69b. Durch ⁴J-Kopplungen mit den Protonen an C-8 (1.8/1.2 Hz) ist das Signal weiter aufgespalten.

Nicht vollständig gesichert ist die Stereochemie an C-2/C-3; allerdings sind zwei Beobachtungen als gute Indizien dafür zu werten, daß der Phenyl- und der Nitrilrest trans-ständig angeordnet sind: 1) Das bei sehr tiefem Feld registrierte Signal des 2-H Protons (4.06τ) absorbiert im Vergleich zu den entsprechenden Kernen in cis-69a bzw. trans-69b bei einem Feld, das um 0.52 ppm bzw. 0.29 ppm paramagnetisch verschoben ist. Diese Signallage ist keinesfalls vereinbar mit der cis-Anordnung der Reste, wohl

aber mit der trans-Geometrie; unklar - auch am Modell - ist allerdings, wieso die paramagnetische Anisotropie der Cyano-Gruppe in 73 so viel stärker ausgeprägt ist als in 69b.

2) Die cis-Konfiguration an C-2/C-3 in 73 hätte zur Konsequenz, daß die Umlagerung 49a/49b $\rightarrow$ 73 einen gänzlich anderen stereochemischen Verlauf nimmt als die Isomerisierung des analogen Oxirans 44b (trans-Stereospezifität : 80%). Da dies unwahrscheinlich ist, spricht die Bildung von nur einem Dihydrofuran (73) dafür, daß dies trans-konfiguriert ist.

Eine prinzipielle Möglichkeit, die geometrischen Verhältnisse im bicyclischen Dihydrofuran zu bestimmen, bietet der Ersatz der Cyano-Gruppe durch eine Methoxycarbonyl-Gruppe (vgl. 73'). Die Methylesterprotonen können insofern als Sonde für die Konfigurations-



analyse dienen, als ihre Absorption bei cis-Stellung zum Phenylring gegenüber der "Normallage" um 0.5 - 0.8 ppm nach höherem Feld verschoben wird^{23,24,92} (vgl. 71).

Versuche, das Dihydrofuran 73 direkt in 73' zu überführen, schlugen fehl wegen der leichten Zersetzlichkeit von 73. Als Alternative zur Darstellung von 73' bietet sich die Isomerisierung des Oxirans 49a' an. Das zu dessen Synthese benötigte Dien 48a' wird durch Methanolysen von 48a erhalten (Ethanol/Wasser, 10N NaOH, 18h Rückfluß). Die drastischen Reaktionsbedingungen werden verständlich, wenn man bedenkt, daß 48a ein vinyloges Arylnitril ist, von denen bekannt ist, daß sie häufig nur unter drastischen Bedingungen verseift werden können¹⁰⁰).

Überraschenderweise führt jedoch die Umsetzung von 48a' mit m-CPBA bzw. Trifluorperessigsäure nicht zu dem gewünschten Oxiran 49a'; vielmehr sprechen die uns zugänglichen Daten dafür (die Absorptionen der Protonen an der Styryl-C=C-Bindung sind im ^1H -NMR-Spektrum des Rohproduktes vorhanden), daß 48a' an der C/C-Doppelbindung des Cyclopentenrings epoxidiert wird (75). Weitere Versuche, 73' zu erhalten, wurden nicht unternommen, so daß die Stereochemie in 73 mit einer gewissen Unsicherheit behaftet ist.

2.2.4. Thermolyse der Vinyl-Spirooxirane 58, 59, 60.

Die Spirooxirane 58, 59 und 60 interessieren aus zweierlei Gründen. Zum einen sollten sie als Ausgangsstoffe zur Synthese bicyclischer Dihydrofurane eine Erweiterung des Anwendungsbereichs dieser Reaktion ermöglichen, zum andern standen mit den sterisch unterschiedlichen Vinyloxiranen der c/d bzw. e/f Reihe Verbindungen vom E,E-Typ und vom E,Z-Typ⁺⁾ zur Verfügung, mit denen die sich bei 44a,b andeutende Stereospezifität der Reaktion an einem breiten Spektrum von Verbindungen überprüft werden konnte.

Wie erste orientierende Thermolyseversuche dieser Substrate in Lösung (Brombenzol, Isooctan) zeigten, wandeln sich die monosubstituierten Vertreter 58c - 58f, 59c - 59f und 60c,d bei einer Temperatur oberhalb ca. 160°C in neue Produkte um. 59a ist vergleichsweise wenig reaktiv und wird nach 30 stündigem Erhitzen auf

^{+) Die Notationen (E,E) und (E,Z) beziehen sich auf die Geometrie an C-2, C-1'.}

180°C (Isooctan) unverändert zurückgewonnen. Die Dinitrile 59b/60b dagegen ergeben schon bei 110° - 120°C langsam und einheitlich je ein neues Produkt. Präparativ besonders günstige Resultate für diese Umwandlungen werden unter den Bedingungen der Kurzzeitthermolyse erhalten, über die im folgenden berichtet wird.

2.2.4.1. Thermolyse der sterisch "nicht markierten" Vinyloxirane 59a, 59b und 60b

Die beiden Dinitrile 59b und 60b lagern unter den Bedingungen der Kurzzeitpyrolyse bei 325°C vollständig um, und man isoliert bei der schichtchromatographischen Reinigung der Rohpyrolysate jeweils ein Produkt (77b und 78b) in Ausbeuten von 70 bzw. 80 %. Die beiden Substanzen kristallisieren aus Ether/Hexan als farblose Kristalle und schmelzen bei 69 - 71°C (77b) und 79.5°C (78b).

Das unsubstituierte Spirooxiran 59a ist deutlich weniger reaktiv als die zwei Epoxide 59b und 60b, und wird bei derselben Temperatur (325°C) nur zu 66 % umgesetzt. Nach der chromatographischen Abtrennung des höhermolekularen Anteils verbleibt ein Gemisch aus 59a und einer weiteren Substanz (77a) im Verhältnis 1 : 2. Auf eine weitergehende Reinigung wurde verzichtet, da nur eine geringe Substanzmenge zur Verfügung stand.

Die analytischen und spektroskopischen Daten von 77a, 77b und 78b belegen, daß es sich bei diesen Verbindungen um anellierte 2,3-Dihydrofurane handelt. Die für die Konstitutionszuordnung wesentlichen ¹H-NMR-Daten (Abb. 26, 27, 28) werden in Kap. 2.2.4.3.1. gemeinsam mit den Werten weiterer Beispiele diskutiert.

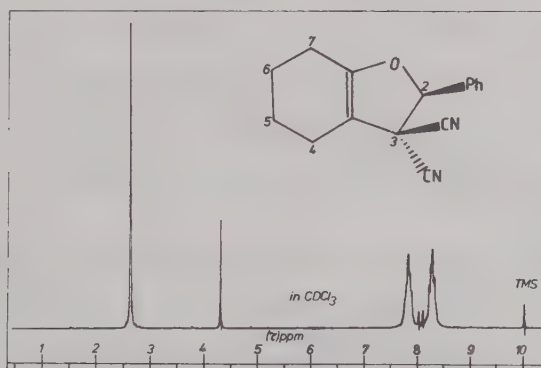
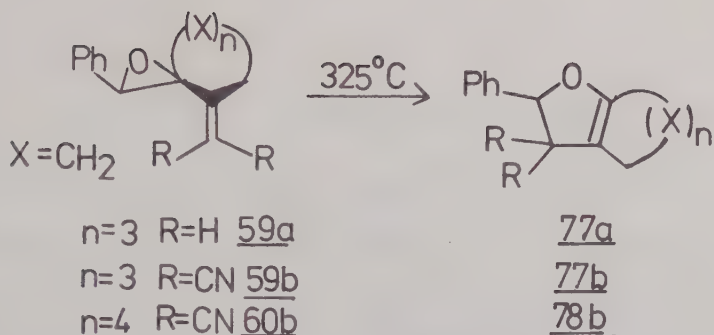


Abb. 26: $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von 77b (90 MHz, CDCl_3).

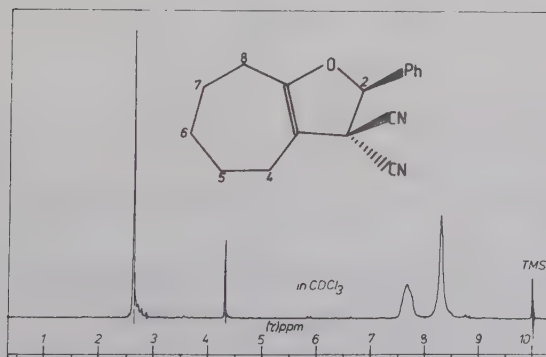


Abb. 27: $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von 78b (90 MHz, CDCl_3).

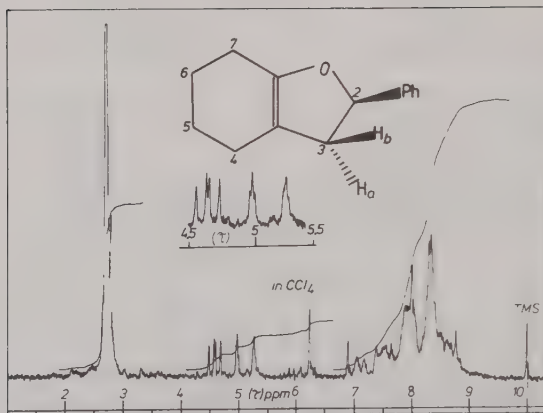


Abb. 28: ^1H -NMR-Spektrum des Pyrolysats von 59a (90 MHz, CCl_4)

77b: $\tau = 2.5 - 2.7$ m, Phenyl
 $= 4.3$ s, 2-H
 $= 7.7 - 8.0$ m, 4 (4', 7, 7')-H
 $= 8.1 - 8.4$ m, 5 (5', 6, 6')-H

78b: $\tau = 2.5 - 2.8$ m, Phenyl
 $= 4.32$ s, 2-H
 $= 7.5 - 7.8$ m, 4 (4' 8, 8')-H
 $= 8.0 - 8.6$ m, 5 (5', 6, 6', 7, 7')-H

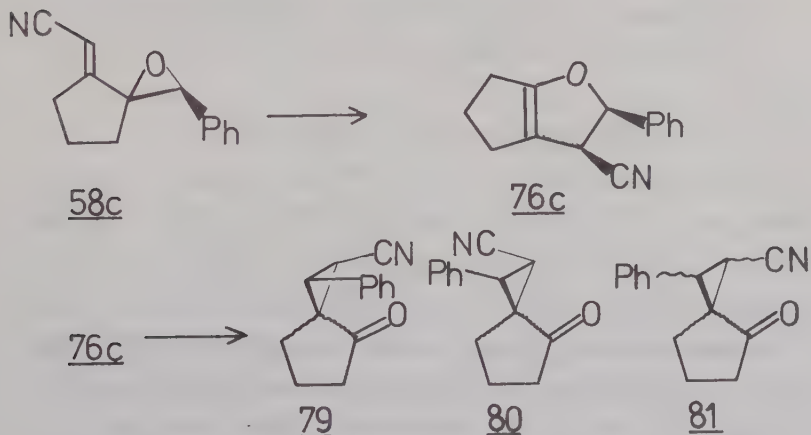
77a $\tau = 4.58$ dd, 2-H, $J = 10.1$ und 8.3 Hz

2.2.4.2. Thermolyse der monosubstituierten 2-Phenyl-spiro-oxirane 58c,d, 58e,f, 59c,d,e,f und 60c,d.

2.2.4.2.1. Thermolyse der E,E-Vinyloxirane 58c, 59c, 59e, 60c.

Das Cyclopentanderivat 58c lagert bei 285°C vollständig um; man erhält bei der schichtchromatographischen Auftrennung des

Rohpyrolysates ein Hauptprodukt (76c) in 50 % Ausbeute und die drei weiteren Substanzen 79, 80 und 81 im Verhältnis 4:1:2 in zusammen 17.5 % Ausbeute. Da nach der Thermolyse von 58c bei 325°C im ^1H -NMR-Spektrum des verbleibenden Öls keinerlei Hinweise auf 76c zu finden sind, sondern ausschließlich die Signale von 79, 80 und 81 registriert werden, war zu vermuten, daß diese drei Verbindungen in einer Folgereaktion aus 76c entstehen. Diese Annahme wird bestätigt durch die Pyrolyse von 76c bei 325°C.



Während es sich beim Hauptprodukt der Umlagerung von 58c um das Dihydrofuran 76c der angegebenen Struktur handelt (Diskussion der spektroskopischen Daten s.u.), ist den Substanzen 79, 80, 81 die Konstitution von Cyclopropylketonen zuzuweisen (^1H -NMR-Daten und deren Diskussion s.Kap.2.2.4.3.2.).

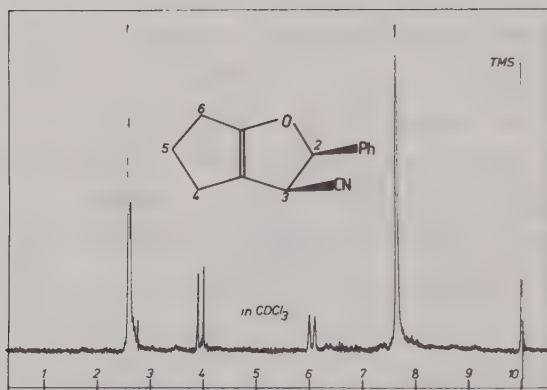
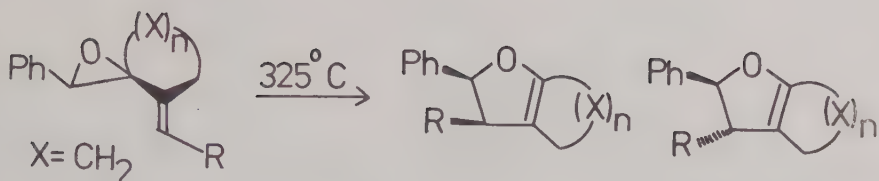


Abb. 29: ^1H -NMR-Spektrum von 76c (90MHz, CDCl_3)

$\tau = 2.5 - 2.7$	m, Phenyl
$= 3.92$	d, 2-H, $J_{2,3} = 9.3 \text{ Hz}$
$= 6.03$	m, 3-H
$= 7.5 - 8.0$	m, 4(4', 5, 5', 6, 6')-H

Die Mononitrile 59c, 60c und der Monoester 59e werden bei 325°C thermolysiert und setzen sich unter diesen Bedingungen vollständig in je zwei neue Produkte um, die in allen drei Beispielen durch chromatographische Reinigung in Ausbeuten zwischen 54-68 % isoliert werden können. Auf diese Weise erhält man aus 59c die Verbindungen 77c und 77d im Verhältnis 90 : 10, aus 59e die Substanzen 77e und 77f im Verhältnis 95 : 5 und aus 60c die Produkte 78c und 78d im Verhältnis 90 : 10.



n	R			
3	CN	<u>59c</u>	<u>77c</u>	<u>77d</u>
3	CO ₂ CH ₃	<u>59e</u>	<u>77e</u>	<u>77f</u>
4	CN	<u>60c</u>	<u>78c</u>	<u>78d</u>

Die analytischen und spektroskopischen Befunde (sie werden im Zusammenhang mit den Werten ähnlicher Substanzen in Kap.2.2.4.3.1. diskutiert) belegen, daß es sich bei den isolierten Umlagerungsprodukten um 2,3-Dihydrofurane handelt; dabei ist bemerkenswert, daß bei der Umlagerung von 59c, 60c und 59e die Stereospezifität bezüglich der Bildung der cis-Produkte (77c, 77e, 78c) vergleichbar groß ist wie bei 58c und fast 100 % beträgt. Die Kernresonanzspektren der Hauptprodukte (77c, 77e und 78c) sind in Abb. 30, 31 und 32 abgebildet, die Spektren von 77d, 77f und 78d werden weiter unten aufgeführt.

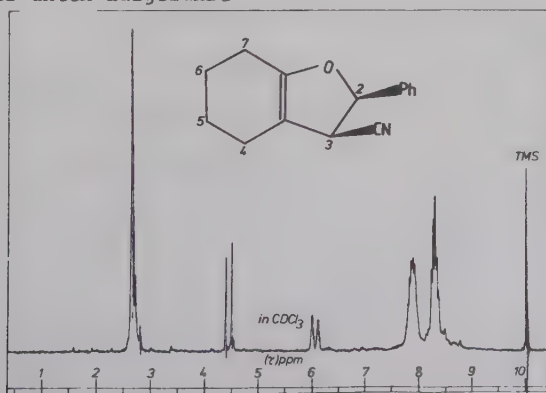


Abb. 30: ¹H-NMR-Spektrum von 77c (90 MHz, CDCl₃)

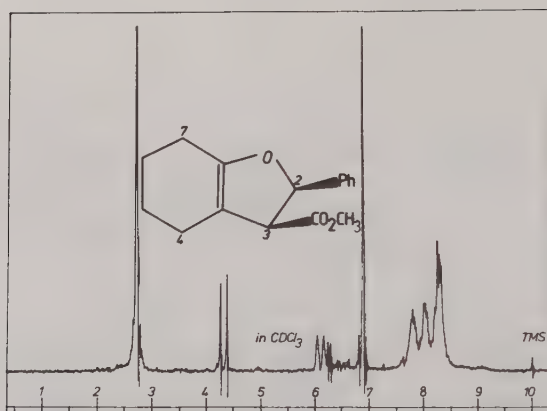


Abb. 31: ^1H -NMR-Spektrum von 77e (90 MHz, CDCl_3)

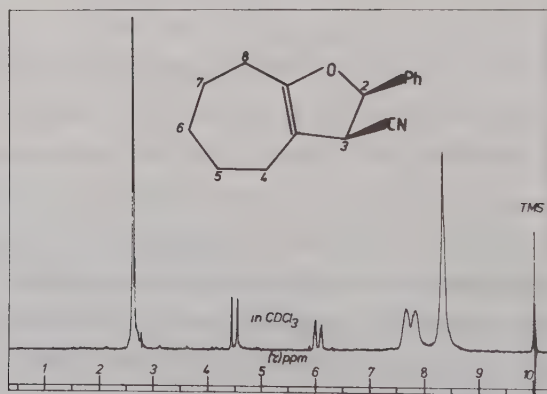


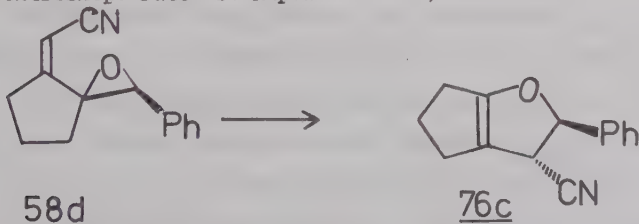
Abb. 32: ^1H -NMR-Spektrum von 78c (90 MHz, CDCl_3)

<u>77c</u>	$\tau = 2.6 - 2.8$	m, Phenyl
	$= 4.45$	d, 2-H $J_{2,3} = 9.6 \text{ Hz}$
	$= 6.07$	m, 3-H
	$= 7.7 - 8.1$	m, 4(4', 7, 7')-H
	$= 8.1 - 8.5$	m, 5(5', 6, 6')-H

<u>77e</u>	$\tau = 2.6 - 2.9$	m, Phenyl
	= 4.33	d, 2-H $J_{2,3} = 10.5 \text{ Hz}$
	= 6.10	m, 3-H
	= 6.88	s, OCH_3
	= 7.6 - 8.6	m, 4(4', 5,5', 6,6', 7,7')-H
<u>78c</u>	$\tau = 2.5 - 2.7$	m, Phenyl
	= 4.50	d, 2-H $J_{2,3} = 10.2 \text{ Hz}$
	= 6.03	m, 3-H
	= 7.5 - 8.0	m, 4(4', 8,8')-H
	= 8.3 - 8.6	m, 5(5', 6,6', 7,7')-H

2.2.4.2.2. Thermolyse der E,Z-Vinyloxirane 58d, 59d, 59f und 60d.

Das 2-Oxa-spiroheptan-derivat 58d lagert wie das trans-Isomere 58c bei 285°C vollständig um und ergibt neben den Spiro [2.4] - heptanon 79, 80 und 81, die im Verhältnis 2 : 1 : 1.75 in 12.5 % Ausbeute isoliert werden, 54 % eines Produktes, dem die Struktur des trans-2,3-Dihydrofurans 76d zuzuordnen ist (Diskussion der spektroskop. Daten s. Kap.2.2.4.3.1.).



Wiederum ist die Bildung von 79, 80, 81 als Ergebnis einer Folge-reaktion von 76d anzusehen.

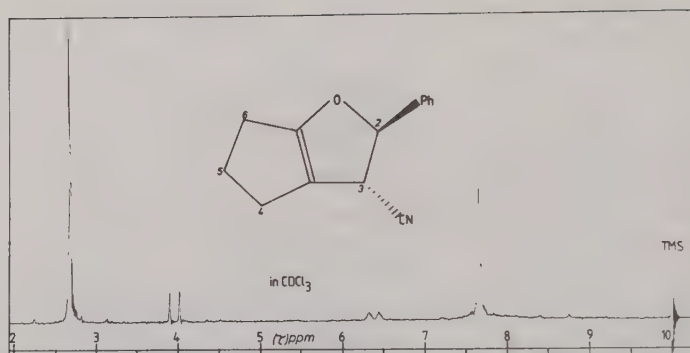
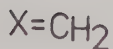


Abb. 33: ^1H -NMR-Spektrum von **76d** (60 MHz, CDCl_3)

$\tau = 2.6 - 2.8$	m, Phenyl
$= 3.95$	d, 2-H, $J_{2,3} = 7.3 \text{ Hz}$
$= 6.38$	m, 3-H
$= 7.6 - 7.8$	m, 4(4', 5, 5', 6, 6')-H

Die beiden Cyclohexanderivate **59d**, **59f** und das Cycloheptanderivat **60d** werden bei 325°C thermolysiert und setzen sich unter diesen Bedingungen praktisch vollständig um. Bei der chromatographischen Reinigung der jeweiligen Rohpyrolysate isoliert man die schon bei der Isomerisierung der trans-Oxirane **59c**, **59e** und **60c** erhaltenen 2,3-Dihydrofuran-paare **77c/77d**, **77e/77f** und **78d** in 56 - 66 % Ausbeute. Das Beachtenswerte dieser Umlagerungen ist jedoch, daß die E,Z-Vinyloxirane, im Gegensatz zu den E,E-Isomeren, bevorzugt trans-2,3-Dihydrofurane bilden, und daß die Stereospezifität annähernd 100 % beträgt (siehe auch Tab. 14).



n	R		
3	CN	<u>59d</u>	<u>77d</u>
3	CO ₂ CH ₃	<u>59f</u>	<u>77f</u>
4	CN	<u>60d</u>	<u>78d</u>

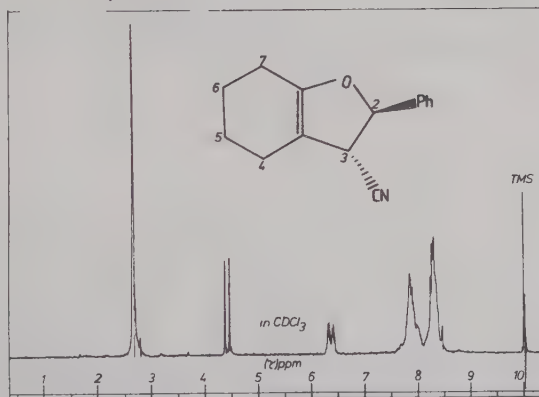


Abb. 34: ¹H-NMR von 77d (90 MHz, CDCl₃)

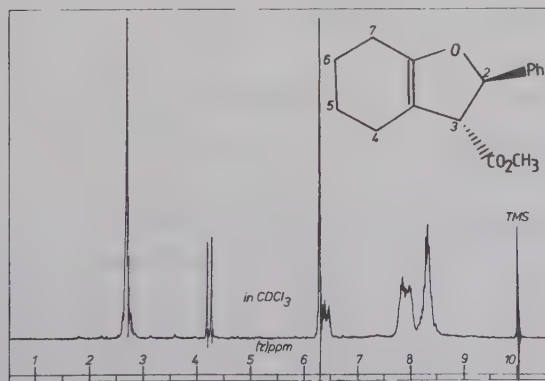


Abb. 35: ¹H-NMR-Spektrum von 77f (90 MHz, CDCl₃)

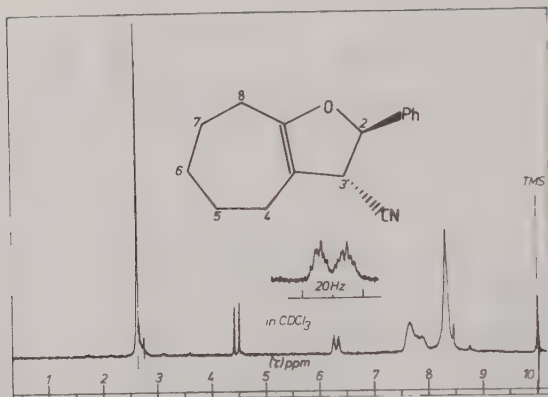
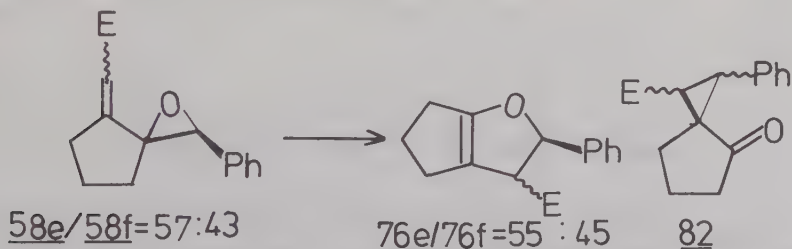


Abb. 36: ¹H-NMR-Spektrum von 78d (90 MHz, CDCl₃)

<u>77d</u>	$\tau = 2.6 - 2.8$	m, Phenyl
	= 4.35	d, 2-H, $J_{2,3} = 7.5 \text{ Hz}$
	= 6.32	m, 3-H
	= 7.6 - 8.1	m, 4(4',7,7')-H
	= 8.1 - 8.5	m, 5(5',6,6')-H
<u>77f</u>	$\tau = 2.6 - 2.8$	m, Phenyl
	= 4.22	d, 2-H $J_{2,3} = 7.2 \text{ Hz}$
	= 6.27	s, OCH ₃
	= 6.42	m, 3-H
	= 7.7 - 8.1	m, 4(4',7,7')-H
	= 8.1 - 8.5	m, 5(5',6,6')-H
<u>78d</u>	$\tau = 2.5 - 2.7$	m, Phenyl
	= 4.47	d, 2-H, $J_{2,3} = 8.4 \text{ Hz}$
	= 6.30	m, 3-H
	= 7.5 - 8.0	m, 4(4',8,8')-H
	= 8.1 - 8.5	m, 5(5',6,6',7,7')-H

2.2.4.2.3. Thermolyse des Estergemisches 58e,f

Für die Untersuchung des thermischen Verhaltens der beiden Monoester 58e/58f stand nur ein Gemisch dieser Substanzen zur Verfügung, welches zusammengesetzt war aus 57 % 58e und 43 % 58f. Die Pyrolyse einer derartigen Probe bei 285°C ergibt nach vollständigem Umsatz ein Substanzgemisch, das im wesentlichen aus den beiden Dihydrofuranen 76e und 76f im Verhältnis 55 : 45 besteht. Daneben ist wie bei der Thermolyse von 58c/58d die Bildung von Cyclopentanonen der Struktur 82 (aus 76e/76f) wahrscheinlich, da im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum des Rohpyrolysates neben den Signalen der Protonen von 76e/76f (s.u.) bei $\tau = 6 - 7$ ppm bzw. bei 7.5 - 8 τ die Resonanzen weiterer Protonen registriert werden, die bezüglich ihrer chemischen Verschiebung, ihrer Intensität und Strukturierung mit der Konstitution von 82 vereinbar sind.



Die chromatographische Trennung der Produkte wurde behindert zum einen durch die Zersetzungsneigung der Produkte und zum andern durch die geringe Substanzmenge, die zur Verfügung stand. So konnte bis heute nur wenig 76f in weitgehend reiner Form erhalten werden (Abb.38), während von 76e nur eine Gemischprobe mit 76f zur Verfügung steht (Abb.37). Auf den Versuch einer Isolierung der Ketone 82 mußte aus Substanzmangel gänzlich verzichtet werden.

Die Struktur der beiden Dihydrofurane wird belegt durch die $^1\text{H-NMR}$ -Daten, die in Kap. 2.2.4.3.1. diskutiert werden. An dieser

Stelle sei nur auf die unterschiedliche chemische Verschiebung der Methylesterprotonen verwiesen ($\tau = 0.60$), die eindeutig die Stellung der Kerne an C-2/C-3 belegt.

Obwohl im beschriebenen Experiment nur ein Gemisch von 58e/58f eingesetzt werden konnte, ist das Versuchsergebnis im Einklang damit, daß 58e/58f wie die übrigen untersuchten Vinyl-Spirooxirane in stereospezifischen Reaktionen zu cis- bzw. trans-Dihydrofurane reagieren.

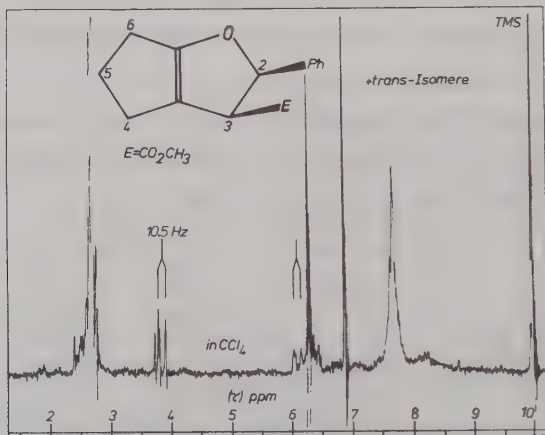


Abb. 37: ^1H -NMR-Spektrum von 76e (+76f) (90 MHz, CDCl_3)

<u>76e</u> :	$\tau = 2.5 - 2.9$	m, Phenyl
	$= 3.85$	d, 2-H, $J_{2,3} = 10,5 \text{ Hz}$
	$= 6.10$	m, 3-H
	$= 6.90$	s, OCH_3
	$= 7.5 - 7.9$	m, 4 (4', 5, 5', 6, 6')-H

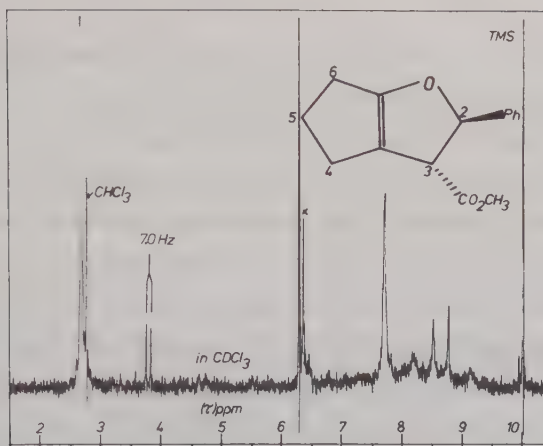


Abb. 38: ^1H -NMR-Spektrum von 76f (90 MHz, CDCl_3)

<u>76f</u> :	$\tau = 2.5 - 2.9$	m, Phenyl
	$= 3.78$	d, 2-H, $J_{2,3} = 7.0 \text{ Hz}$
	$= 6.30$	s, OCH_3
	$= 6.4$	m, 3-H
	$= 7.6 - 7.9$	m, 4(4',5,5',6,6')-H

2.2.4.3. Die Struktur der Umlagerungsprodukte aus den

Thermolysen von 58c-58f, 59a - 59f, 60b - 60d

2.2.4.3.1. Die Struktur der Dihydrofurane 76c - 76f, 77a - 77f,

78b - 78d

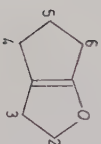
Das Molekulargewicht und die Zusammensetzung der anellierten Dihydrofurane 76 - 78 sind durch die Massenspektren und Elementaranalysen belegt. Von den erwartungsgemäß sehr linienreichen IR-Spektren sei nur erwähnt, daß die Banden der Ring-C=C-Schwingungen im Einklang mit der Enoethergruppierung bei relativ hohen Frequenzen (ca. 1700 cm^{-1}) registriert werden⁹⁹).

Die Konstitutionszuordnung der Ringerweiterungsprodukte basiert im wesentlichen auf den Protonenresonanzspektren (Tab. 13) und wird auf Grund folgender Befunde getroffen:

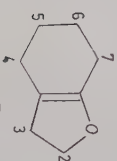
- 1) Die beiden Wasserstoffe an C-2 und C-3 sind hinsichtlich ihrer chemischen Verschiebungen und Kopplungswerte charakteristisch für die Dihydrofuranstrukturen (Tab.13), während die bei tieferem Feld auftretenden Absorptionen der zum Sauerstoff α -ständigen Kerne innerhalb der Reihe 76/77/78 nur unbedeutende Differenzen aufweisen (die im Vergleich zu 77/78 generell um ca. 0.5 ppm tieferen τ -Werte für 2-H in den Verbindungen 76 sind möglicherweise auf eine effektivere, die polaren Resonanzformen der Enolether-Einheit begünstigende Einebnung des Bicyclo [3.3.0]-octen-Systems zurückzuführen), sind die 3-H Signale in den Verbindungen d und f, d.h. bei cis-Anordnung der Phenylgruppen, jeweils um ca. 0.3 ppm diamagnetisch verschoben. Diese Unterschiede, die auf dem Anisotropieeffekt des aromatischen Rings^{45a)} beruhen und - in noch stärkerem Maße - für die chemische Verschiebung der Methylesterprotonen in 76e und 77e beobachtet werden ($\Delta \tau = 0.60$ bzw 0.61 ppm), sind ein sicheres Indiz für die cis-(trans)-Konfiguration der Bicyclen c/e, (d,f)^{45a)}.
- 2) Diese Zuordnung wird gestützt durch die vicinalen Kopplungskonstanten $J_{2,3}$, die bei cis-Stellung der Protonen mit 9.3 - 10.6 Hz stets größere Werte annehmen als bei deren trans-Stellung (7.0 - 8.4) ($\Delta J = 1.8 - 3.3$ Hz)⁹²⁾.
- 3) Die Absorption der Protonen der isocyclischen Ringe werden bei erwartetem Feld registriert. Die allylische Protonen absorbieren unterhalb 8 τ (7.5 - 8.0), die restlichen Protonen bei höherem Feld (8.1 - 8.6 τ).

Tab. 13: ^1H -NMR-Daten der 2,3-Dihydrofurane 76, 77, 78 (CDCl_3 , 90 MHz, τ (ppm))

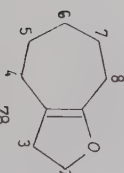
Substanz	2-H	3-H	4(4')-H	5(5')-H	6(6')-H	7(7')-H	8(8')-H	phenyl	CO_2CH_3	$\text{J}_{2,3}$ (Hz)
<u>77a</u>	4.58	-	-	-	-	-	-	-	-	10.1(cis) 8.3(trans)
<u>77b</u>	4.30	-	7.7-8.0	8.1-8.4	8.1-8.4	7.7-8.0	-	2.5-2.7	-	-
<u>78b</u>	4.32	-	7.5-7.8	8.0-8.6	8.0-8.6	8.0-8.6	7.5-7.8	2.5-2.8	-	-
<u>76c</u>	3.92	6.03	7.5-8.0	7.5-8.0	7.5-8.0	-	-	2.5-2.7	-	9.3
<u>76e</u>	3.85	6.10	7.5-7.9	7.5-7.9	7.5-7.9	-	-	2.5-2.9	6.9	10.5
<u>77c</u>	4.45	6.07	7.7-8.1	8.1-8.5	8.1-8.5	7.7-8.1	-	2.6-2.8	-	9.6
<u>78c</u>	4.50	6.03	7.5-8.0	8.3-8.6	8.3-8.6	8.3-8.6	7.5-8.0	2.5-2.7	-	10.2
<u>77e</u>	4.33	6.10	7.6-8.6	7.6-8.6	7.6-8.6	7.6-8.6	-	2.6-2.9	6.88	10.5
<u>76d</u>	3.95	6.38	7.5-8.6	7.5-8.6	7.5-8.6	-	-	2.5-2.8	-	7.3
<u>76f</u>	3.78	6.4	7.6-7.9	7.6-7.9	7.6-7.9	-	-	2.5-2.9	6.30	7.0
<u>77d</u>	4.35	6.32	7.6-8.1	8.1-8.5	8.1-8.5	7.6-8.1	-	2.6-2.8	-	7.5
<u>78d</u>	4.47	6.30	7.5-8.0	8.1-8.5	8.1-8.5	8.1-8.5	7.5-8.0	2.5-2.7	-	8.4
<u>77f</u>	4.22	6.42	7.7-8.1	8.1-8.5	8.1-8.5	7.7-8.1	-	2.6-2.8	6.27	7.2



76



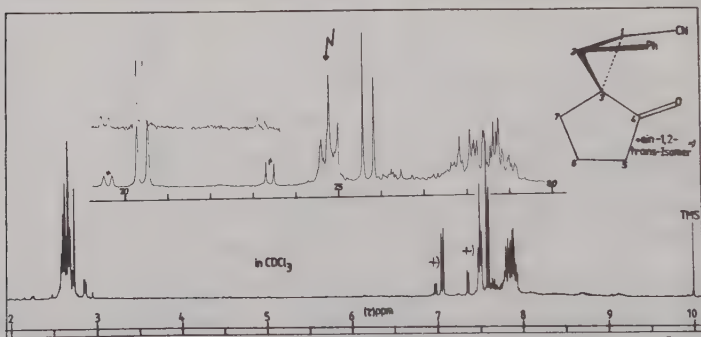
77



78

2.2.4.3.2. Die Struktur der Cyclopentanone 79, 80, 81.

Die Banden in den IR-Spektren der drei Umlagerungsprodukte gleichen einander in Lage und relativem Intensitätsverhältnis sehr stark und deuten an, daß diese Verbindungen zueinander isomer sind. Die Absorption der Carbonylgruppe bei $1745\text{--}1750\text{ cm}^{-1}$ ist ein guter Hinweis auf das Vorliegen der Cyclopentanonstruktur¹⁰¹). Der im Massenspektrum von 80 dokumentierte Molekülpeak bei 211 m/e belegt, daß diese Substanz ein Isomeres von 77c, 77d ist. Für die Zuweisung der Spiro $[2.4]$ heptanonstruktur sind die Protonenresonanzspektren (Abb. 39,40) entscheidend.



+) das AB-Spektrum der Cyclopropanprotonen 1-H/2-H von 81.

Abb. 39: ^1H -NMR-Spektrum des cis-Ketons 79 (360 MHz, CDCl_3);

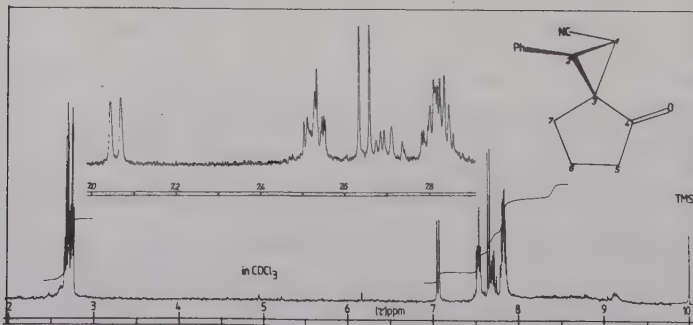


Abb. 40: ^1H -NMR-Spektrum des cis-Ketons 80 (360 MHz, CDCl_3).

<u>79:</u>	$\tau = 2.53 - 2.78$	m, Phenyl
	= 7.06	d, 2-H, $J_{2,1} = 9.0$ Hz
	= 7.5	m, 5(5')-H
	= 7.59	d, 1-H
	= 7.72 - 7.96	m, 6(6',7,7')-H
<u>80:</u>	$\tau = 2.63 - 2.77$	m, Phenyl
	= 7.06	d, 2-H, $J_{2,1} = 9.0$ Hz
	= 7.54	m, 5(5')-H
	= 7.66	d, 1-H
	= 7.63 - 7.77	m, 7-H oder 7'-H
	= 7.77 - 7.91	m, 6(6',7' oder 7)-H
<u>81:</u>	$\tau = 6.97$	d, 2-H, $J_{2,1} = 7.0$ Hz
	= 7.36	d, 1-H

Die Cyclopropanprotonen 1-H/2-H werden jeweils als AB-Spektrum registriert. Die cis- bzw. trans-Stellung der Reste in 79/80 bzw. 81 kann zweifelsfrei aus der Größe der vicinalen Kopplungskonstanten $J_{1,2}$ abgeleitet werden, die in Cyclopropanen für cis-ständige Protonen (79/80 : 9.0 Hz) stets größere Werte annimmt (81 : 7 Hz)¹⁰². Eine Entscheidung über die Stellung der Reste an C-1/C-2 bezüglich der Carbonylgruppe ist mit den vorliegenden Daten nicht möglich, so daß die für die Substanzen 79/80 getroffene Formelzuordnung rein **operativen** Charakter hat. Die Bildung dieser Cyclopropylketone erfolgt in einer Dihydrofuran-Oxa-vinylcyclopropan-Umlagerung⁹⁶⁻⁹⁸.

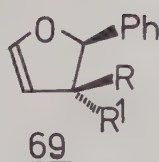
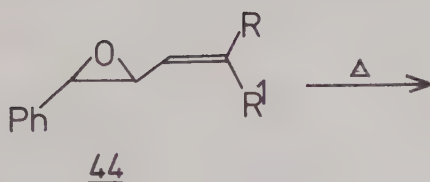
2.2.5. Zusammenfassung der Ergebnisse der Kurzzeittherolysen
der Vinyloxirane des Typs 34 (44a,44b), des Typs 35
(49a,49b) und des Typs 36 (58c-58f, 59a-59f,
60b - 60d) .

Die Ergebnisse unserer Versuche sind in Tabelle 14 und Schema 3 noch einmal übersichtlich zusammengefaßt. Die Ausbeuten an chromatographisch isolierten Produkten betragen zwischen 50 und 80 %⁺⁾ . Aus stereochemischer Sicht ist bemerkenswert, daß - unabhängig vom Typus - alle Verbindungen mit trans-substituierter Vinylgruppe (44a,58c,58e,59c,59e,60c) ganz überwiegend oder ausschließlich cis-2,3-Dihydrofurane liefern (69a,76c,76e,77c,77e,78c), während die Vinyloperoxide mit cis-ständigem Vinylsubstituent (44b,49a,b, 58d,58f,59d,59f,60d) bevorzugt in die diastereomeren Produkte mit trans-Anordnung von Phenylgruppe und Rest R übergehen (69b,73, 76d,76f,77d,77f,78d). Dies gilt nicht nur für die Monocyanverbindungen, sondern auch für die Monomethylesterderivate 59e und 59f, sowie **wahrscheinlich** ebenso für das Isomerenpaar 58e/58f, welches zwar nur als Gemisch eingesetzt werden konnte, bei der Pyrolyse aber - je nach Zusammensetzung - zu der erwarteten Produktverteilung führt.

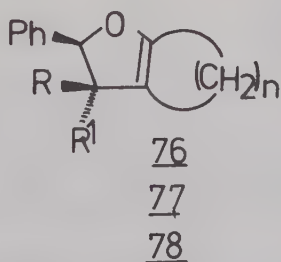
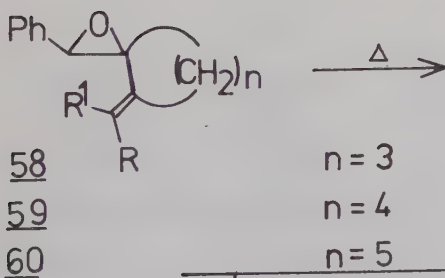
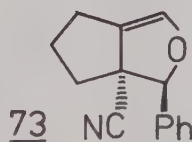
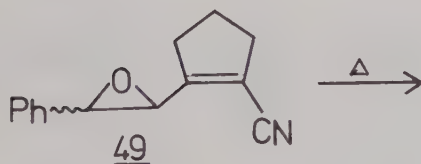
Trotz der relativ hohen Reaktionstemperatur von 280-320° C bei der Kurzzeitthermolyse treten nur dann Cyclopropylverbindungen als Folgeprodukte (ca. 10-15 %) auf, wenn es sich bei den Ring-erweiterungsprodukten um 3,4- bzw. 4,5-Trimethylen-dihydrofurane handelt⁹⁶⁻⁹⁸⁾. Die erhöhte Spannung in diesen Systemen ist

⁺⁾ Unter Berücksichtigung der bei der chromatographischen Reinigung auftretenden Verluste beträgt die tatsächliche Ausbeute wahrscheinlich 75 bis 95 %.

Schema 3



	R	R ¹
a	CN	H
b	H	CN



	R	R ¹
a	H	H
b	CN	CN
c	CN	H
d	H	CN
e	CO ₂ CH ₃	H
f	H	CO ₂ CH ₃

Tab. 14: Produktverteilung bei der Kurzzeitthermolyse der
Vinyloxirane 44a, 44b, 49a, 49b, 58c-f, 59a-f, 60b-d.

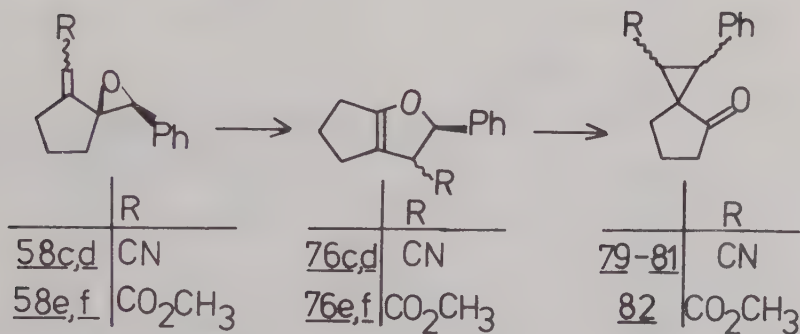
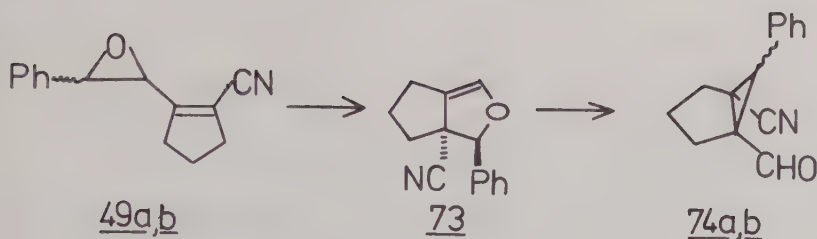
Vinyloxiran	Temp. °C	Umsatz %	Ausbeute ^{a)} %	2,3-Dihydrofuran (cis/trans)	
<u>44a</u>	300	100	70	<u>69a/69b</u>	(95/55)
<u>44b</u>	320	100	73	<u>69a/69b</u>	(20/80)
<u>49a</u>	300	78.7	46.5 ^{b)}	<u>73</u>	(0 /100)
<u>49b</u>	300	72.0	41 ^{b)}	<u>73</u>	(0 /100)
<u>58c</u>	280	100	50 ^{c)}	<u>76c</u>	(100/ 0)
<u>58d</u>	280	100	54 ^{c)}	<u>76d</u>	(0 /100)
<u>58e/58f</u> (3:2)	280	100	ca. 50	<u>76e/76f</u>	(60/40)
<u>59a</u>	325	66	50	<u>77a</u>	
<u>59b</u>	325	100	70	<u>77b</u>	
<u>59c</u>	325	100	68	<u>77c/77d</u>	(90/10)
<u>59d</u>	325	96	65	<u>77c/77d</u>	(3/97)
<u>59e</u>	325	100	54	<u>77e/77f</u>	(95/ 5)
<u>59f</u>	325	96	55 ^{d)}	<u>77e/77f</u>	(3/97)
<u>60b</u>	325	100	80	<u>78b</u>	
<u>60c</u>	325	100	65	<u>78c/78d</u>	(90/10)
<u>60d</u>	325	100	60	<u>78d</u>	(0/100)

a) nach schichtchromatographischer Abtrennung

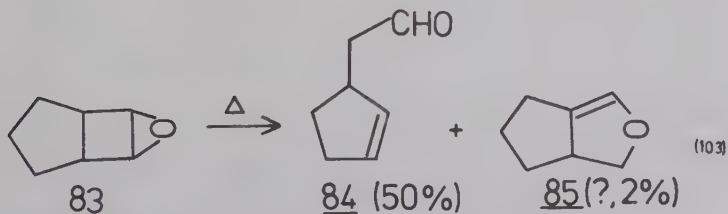
b) zusätzlich ca. 10 % der isomeren Cyclopropylaldehyde der
Struktur 74a, 74b.

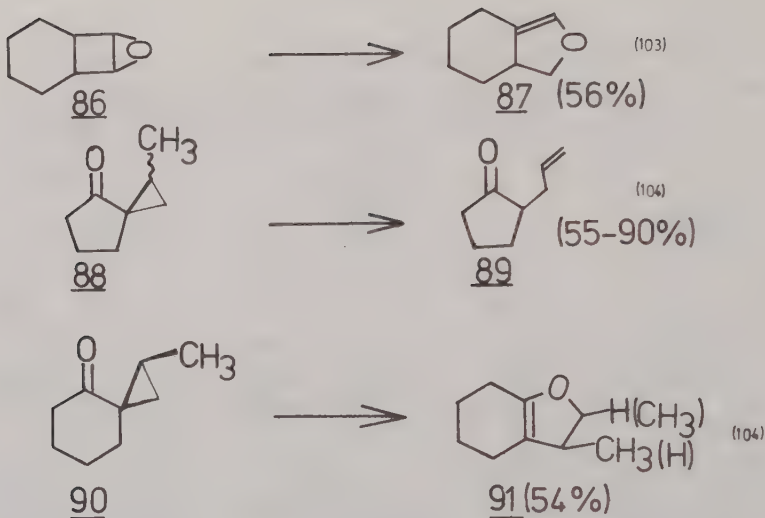
c) zusätzlich ca. 15 % der isomeren Spiroketone der
Struktur 79, 80, 81.

d) zusätzlich ca. 1 % Benzaldehyd nachgewiesen.



als Ursache für die Instabilität dieser Verbindungen anzusehen. Diesen Sachverhalt demonstrieren sehr überzeugend die Versuche von Garin¹⁰³⁾ und Khazanie¹⁰⁴⁾. Beide erhalten bicyclische Dihydrofurane (87/91) nur dann, wenn der isocyclische Ring sechsgliedrig ist; dagegen dominieren bei der Isomerisierung von 83 und 88 eindeutig andere Reaktionswege (Bildung von 84 und 89).





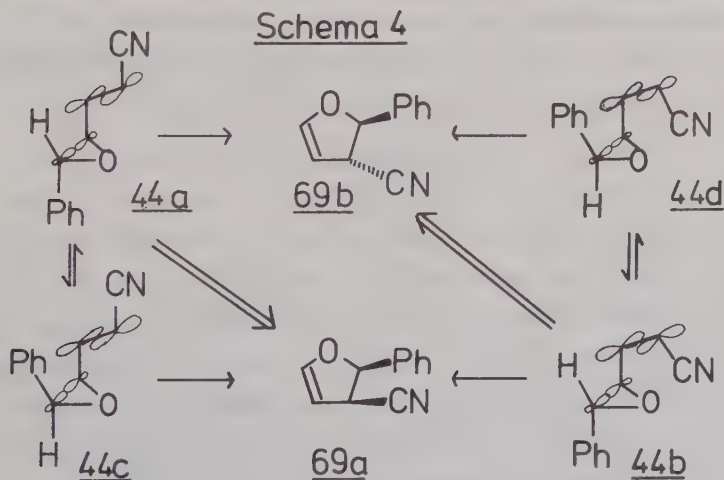
Bei der thermischen Reaktion des Monoesters 59f ist erwähnenswert, daß im Rohprodukt eine zwar geringe, aber eindeutig nachweisbare Menge (ca. 1 %) Benzaldehyd enthalten ist.

2.2.6. Diskussion und Mechanismus der Vinyloxiran-2,3-Dihydrofuran-Umlagerung. - Vergleich der Halbwertszeiten diverser Vinyloxirane.

Die von uns untersuchten Vinyloxirane liefern bei der Thermolyse 2,3-Dihydrofurane in guten bis sehr guten Ausbeuten und in hoher Stereospezifität. Ein Mechanismus mit diradikalischen Zwischenstufen, wie er von Vogel und Günther für die Thermolyse des trans-Divinyl-oxirans 29 diskutiert wird^{42a)}, kann deshalb unseren Ergebnissen nicht gerecht werden. Ein konzertierter Reaktionsverlauf im Sinne einer [1,3]-C-Verschiebung ist dagegen von vornherein nicht auszuschließen^{1a)}.

So führt der $[\pi_s^2, \sigma_a^2]$ - bzw. $[\pi_a^2, \sigma_s^2]$ -Prozeß⁺) in mono-
 +)Der mit Inversion verlaufende Vorgang $[\pi_s^2, \sigma_a^2]$ wird im folgenden als si-Prozeß bezeichnet, während die zweite Alternative $[\pi_a^2, \sigma_s^2]$, die am wandernden C-Atom mit Retention verbunden ist, als ar-Weg benannt wird.

cyclischen E,E- bzw. Z,Z-konfigurierten Vinyloxiranen (vgl. Schema 4; hier sind diese Zusammenhänge für 44a und 44d dargestellt) zu trans-2,3-Dihydrofuranen (z.B. 69b), während er bei E,Z- bzw. Z,E-konfigurierten Vinyloxiranen (vgl. 44b/44c) cis-Dihydrofurane ergeben würde (z.B. 69a). Die an 44a, 44b und gleichartigen Systemen beobachtete Produktbildung wird jedoch durch die dicken Pfeile im Schema 4 beschrieben, d.h. die



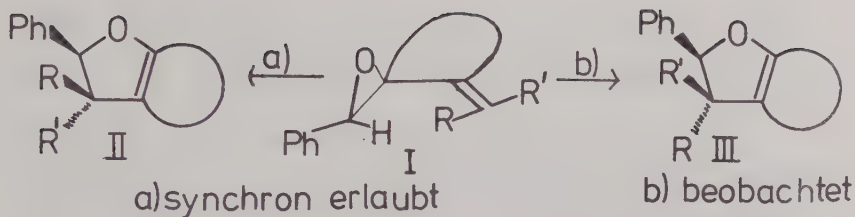
beobachtete Stereospezifität ist mit einer synchronen Reaktion von 44a und 44b nicht vereinbar. Berücksichtigt man allerdings, daß bei den daraufhin untersuchten Systemen des Typs 32 (vgl. Burchardt³²⁾ und Chuche^{44a)} sowie die Ergebnisse an 49a und 49b) stets geometrische Isomerisierung am Dreiring beobachtet werden konnte, dann wird eine Bildung des cis-2,3-Dihydrofurans aus dem E,E-Vinyloxiran bzw. des trans-2,3-Dihydrofurans aus dem E,Z-Vinyloxiran über den jeweiligen Gleichgewichtspartner in konzertiertem Reaktionsablauf diskutabel (z.B. 44a ⇌ 44c → 69a und 45b ⇌ 45d → 69b).

Trotzdem muß der synchrone Mechanismus - zumindest als einziger Reaktionsweg - aus drei Gründen ausgeschlossen werden:

1) Ein Vergleich der Modellmoleküle 44a - 44d (Schema 4) zeigt, daß die Übergangszustände der Synchronprozesse (ar- und si-Weg) in den thermodynamisch benachteiligten cis-Oxiranen 44c/44d, die zu den "richtigen" Produkten führen, auf Grund der behindernden Phenylgruppe energetisch höher liegen sollten als die entsprechenden aktivierten Komplexe der trans-Oxirane 44a/44b, so daß bei synchronem Reaktionsablauf die Umlagerung der letzteren bevorzugt ablaufen sollte.

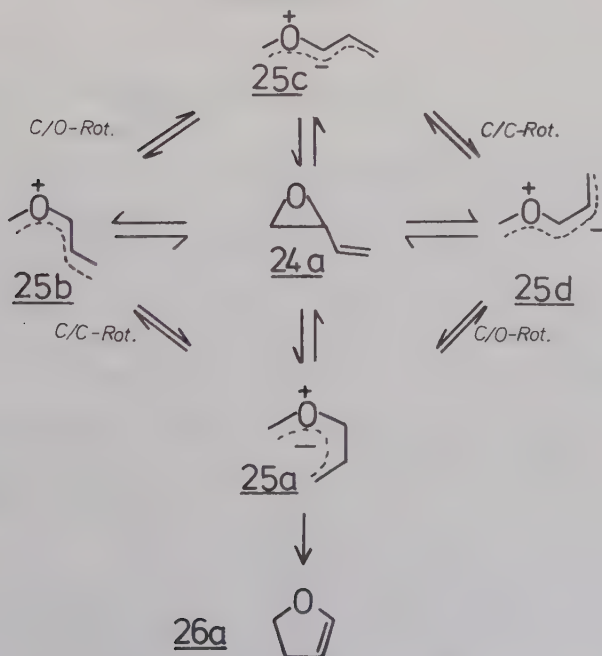
2) Die Bildung der Dihydrofurane ausschließlich aus den cis-Vinylloxiranen hätte zur Folge, daß die Fünfringbildung aus den cis- und trans-Isomeren mit gleicher Reaktionsgeschwindigkeit erfolgen müßte (die geom. Isomerisierung ist zu vernachlässigen, da sie der schnellste Prozeß überhaupt ist). Trotz vergleichbar hoher Stereoselektivität/-spezifität in allen bisher untersuchten Beispielen wird diese Forderung nicht immer erfüllt. So reagiert z.B. das trans-Oxiran 49a deutlich schneller als das cis-Isomere 49b. Auch Burchardt berichtet von ähnlichen Beispielen³²⁾.

3) Auch bei den Vinylspirooxiranen 58, 59 und 60, in denen die stereoelektronischen Voraussetzungen für eine konzertierte Ring-erweiterung im Sinne einer antarafacialen [1,3] -C-Verschiebung besonders günstig sind, beruht die beobachtete hohe Stereo-spezifität offensichtlich nicht auf einer einstufigen Umwandlung der Edukte (die Verbindungen des Substitutionstyps I sollten bei synchronem Reaktionsverlauf Isomere des Typs II ergeben; beobachtet wird jedoch durchweg die bevorzugte Bildung von Substanzen des Typs III).



Ein Reaktionsmechanismus über 2-Oxapenta-dienyldipole (vgl. das für die Grundreaktion 24a → 26a formulierte Schema 5) wird den Versuchsergebnissen am ehesten gerecht¹⁰⁵⁾. So nehmen wir in

Schema 5

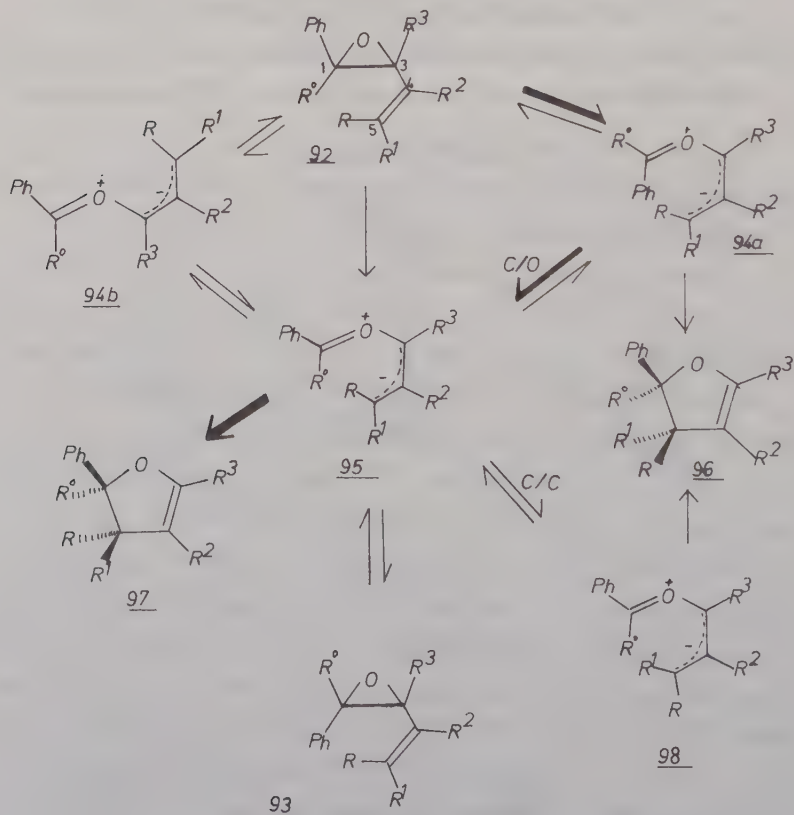


Analogie zu Befunden mit diversen Oxiranen als Primärschritt der Ringerweiterungsreaktion eine konrotatorische Öffnung der C/C-Ringbindung an (4π-Prozeß)^{1a)} unter Bildung der vier planaren

Carbonyl-ylide 25a - 25d, von diesen der syn-konfigurierte 6e-Dipol 25a disrotatorisch zu 26a cyclisiert (Abstand C-1/C-5 : 2.3 Å⁰ 106).

Bezogen auf die substituierten Systeme 92 bzw. 93 (siehe Schema 6) erwartet man entsprechend über die konrotatorisch gebildeten syn-Ylide 94a bzw. 95 die Bildung von Dihydrofuranen

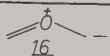
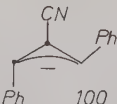
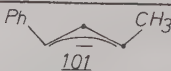
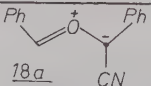
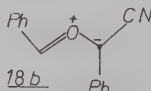
Schema 6



des Typs 96 bzw. 97. Die Versuchsergebnisse zeigen jedoch, daß - unabhängig von der Konfiguration an C-1 (vgl. Formel 92) - ausschließlich oder überwiegend Produkte des Typs 97 gebildet werden. Die Stereochemie in 97 wird allerdings entscheidend bestimmt durch die Konfiguration an C-5, denn man erhält cis-2,3-Dihydrofurane bevorzugt dann, wenn die Vinylgruppe E-konfiguriert ist (vgl. 44a, 58c, 58e, 59c, 59e, 60c) und trans-2,3-Dihydrofurane, wenn sie Z-Konfiguration aufweist (vgl. 44b, 49a, 49b, 58d, 58f, 59d, 59f, 60d). Bemerkenswert ist, daß die Reaktionen nicht nur im Falle von $R = CN$ (58d, 59d, 60d) einheitliche Resultate liefern, sondern auch bei $R = CO_2CH_3$ (z.B. 59f); d.h. trotz massiver sterische Hinderung in dem Ylid 95 (zumindest bei planarer Anordnung des 6π -Systems) bleibt auch in diesen Beispielen der Anteil konkurrierender Reaktionen (Bildung von Dihydrofuranen des Typs 96) zur Cyclisierung 95 $\rightarrow$ 97 mit einem oberen Wert von ca. 3 % vernachlässigbar klein.

Eine gemeinsame Erklärung für die stereochemischen Befunde bei der Ringerweiterung von Vinyloxiranen beruht auf der Annahme, daß in Carbonylyliden des Typs 94a/95 die konfigurative Stabilität an C-1 und C-5 insofern verschieden ist, als Rotationen um C/O-Bindungen (z.B. 94a $\rightarrow$ 95) eine geringere Energiebarriere besitzen als die um C-C-Bindungen (z.B. 95 $\rightarrow$ 98). Dies zeigt ein Vergleich der aus der Literatur zugänglichen Energiewerte für C/O- bzw. C/C-Rotationen in Carbonylyliden bzw. in Allyl- und Pentadienylanionen (vgl. Tab. 15).

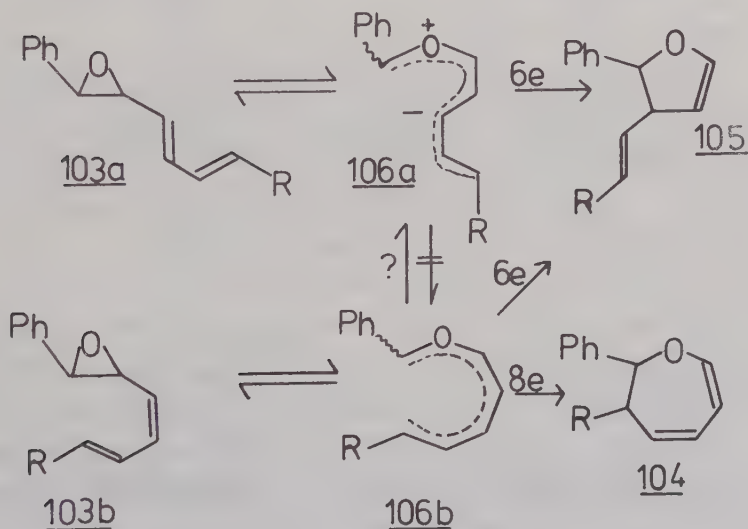
Tab. 15: Experimentell und durch Rechnung ermittelte Rotationsbarrieren in Allylanionen, Carbonylyliden und Pentadienylanionen für Rotationen um die markierte ($\longleftrightarrow$) Bindung.

	$\Delta G^\ddagger$ (kJ/mol)	Temp. ($^\circ$ C)	Lit.
 16	59	-	107
 99	71 a)	55	108 a
 100	69	62	109
 101	88	0	110
 102a	63.0	30	111
 102b	67	-50	112
 18a	50.2 - 67	130	30
 18b	33.5 - 54.5	130	30

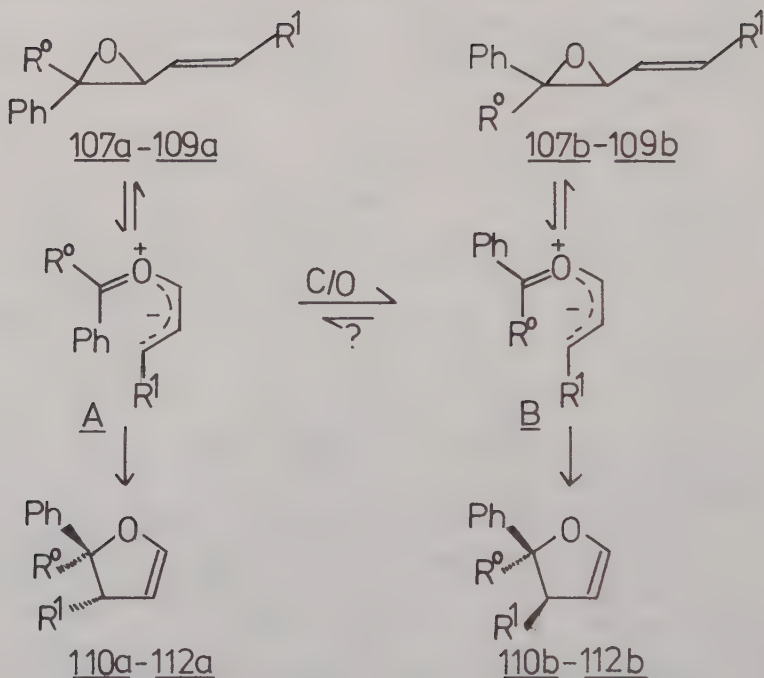
a) $\Delta G^\ddagger$ ist abhängig von der Art des Kations¹⁰⁸⁾.

Bestätigt wird diese Ansicht durch die Untersuchung der Butadienyloxirane 103a und 103b¹¹³⁾. Bei der Thermolyse dieser Substrate kann die Bildung siebengliedriger Oxacyclen (104)

(eine 8e-Cyclisierung) nur ausgehend von 3-Z-Butadienyloxiranen 103b mit der Reaktion zu Fünfringen (105) konkurrieren; d.h. eine Isomerisierung im Sinne 106a $\rightarrow$ 106b durch Rotation um C-4/C-5 ist offensichtlich benachteiligt:



Zum andern sind Rotationen um die C-1/O-Bindung der 2-Oxapentadienyl-dipole (im Sinne 94a $\rightarrow$ 95) offenbar dann besonders begünstigt, wenn die Gruppe R^O einen geringen Raumbedarf hat, und die Spezies 94a/95 entsprechend stark unterschiedliche Energieinhalte besitzen. So erhält man bei der Thermolyse von 107a,b ($R^O = H$) und 108a,b ($R^O = CN$) zu jeweils



Oxiran	Dihydrofuran Subst.-nr.	trans : cis	R^o	R^1	Lit.
<u>107a,b</u>	<u>110a,b</u>	0 : 100	H	CO_2CH_3	45a
<u>108a,b</u>	<u>111a,b</u>	0 : 100	CN	CH_3	44b
<u>109a,b</u>	<u>112a,b</u>	25 : 75	CH_3	CO_2CH_3	32

100 % die cis-2,3-Dihydrofurane 110b und 111b (über B), isoliert jedoch bei der Thermolyse von 109a ($R^o = CH_3$) die beiden Dihydrofurane 112a und 112b im Verhältnis 1 : 3.

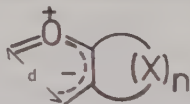
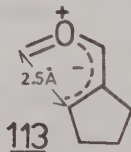
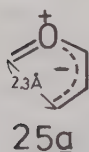
Die endo-Anordnung der Phenylgruppe in A ist somit wegen der nur kleinen Unterschiede im Raumbedarf gegenüber der endo-Anordnung der Methylgruppe in B nur geringfügig benachteiligt.

Das Auftreten von ca. 10 % der "falschen" Dihydrofurane 77d und 78d (Typ 96) bei der Thermolyse von 59c bzw. 60c ist deshalb eher auf eine direkte Cyclisierung im Sinne 94a $\rightarrow$ 96 zurückzuführen als auf eine Bildung über 98, da hier zudem der sperrige Rest in die endo-Position überführt werden müßte.

Als alternative Erklärung für die bevorzugte Umwandlung von Vinyloxiranen der Struktur 92 in Dihydrofurane 97 lassen sich zwei weitere Mechanismen formulieren, bei denen die sterisch anspruchsvolle Zwischenstufe 94a nicht auftritt, sondern die Vorstufe 95 entweder über 94b oder direkt aus 92 gebildet wird (vgl. Schema 6). Beide Reaktionswege halten wir zwar für weniger wahrscheinlich, da sowohl die C/O-Rotation im Sinne 94b $\rightarrow$ 95 (aus sterischen Gründen), als auch die disrotatorische Ringöffnung 92 $\rightarrow$ 95 (aus elektronischen Gründen) sicherlich energetisch ungünstige Prozesse sind, ihre zumindest partielle Beteiligung ist jedoch nicht auszuschließen. Bezüglich der zweiten Möglichkeit sind Befunde von Huisgen und Mitarbeitern zu erwähnen, nach denen im Falle des cis- α -Cyanostilbens 17b, welches durch konrotatorische C/C-Spaltung zu einem sterisch gehinderten Carbonylylid mit endoständigem Phenylring führt (Typ 94a), der energetische Unterschied zwischen den beiden Reaktionsarten so klein ist ($\Delta\Delta G^\ddagger = 2.1 \text{ kJ/mol}$), daß die disrotatorische Ringöffnung zur nachweisbaren Konkurrenzreaktion wird³⁰⁾; d.h. der Vorteil des "erlaubten" Prozesses kann auf Grund sterischer Faktoren zugunsten des "verbotenen" Modus ausgeglichen werden.

Im Zusammenhang mit der hohen Stereospezifität bei der Ring-
erweiterung der in dieser Arbeit untersuchten Vinyloxirane fällt
bei dem monocyclischen Isomerenpaar 44a,44b auf, daß nur die
trans-Verbindung 44a weitgehend einheitlich (ca. 95 %) zum
cis-Dihydrofuran 69a führt, während das Isomere 44b deutlich weniger
spezifisch zu einem 4 : 1 Gemisch von 69b und 69a umlagert.

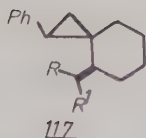
Eine mögliche Interpretation dieses Befundes geht von der
Annahme aus, daß die konfigurative Stabilität des Oxa-pentadienyl-
septems 25a durch eine Überbrückung (wie z.B. in 113 und 114-116)
erhöht wird. So wird die sterische Spannung zwischen R(H,CN,CO₂CH₃)



	n	d(Å)	X=CH ₂
<u>114</u>	3	2.9	
<u>115</u>	4	2.7	
<u>116</u>	5	2.5	

und der Phenylgruppe bzw. dem Rest R^O (= H) in den Yliden 94a
und 95 infolge der Vergrößerung des Abstandes der terminalen
C-Atome reduziert. Die an einfachen Modellen abgeschätzte Entfernung
im Grundsystem 25a von ca. 2.3 Å wächst bei den Yliden aus der
Spiro-reihe auf ca. 2.5 Å (116), 2.7 Å (115) und 2.9 Å (114).
Auch beim Cyclopentenocarbonylylid 113 erfährt das Oxa-pentadienyl-
system eine Aufweitung (2.5 Å).

Daß das Spirosystem z.B. in 59c, 59d nicht schon für sich
allein stereodirigierend wirkt, zeigen die Thermolyseergebnisse

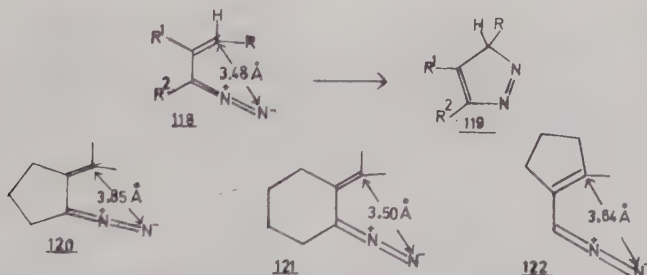


a: R=H, R'=CN
b: R=CN, R'=H

117

an 117, über die weiter unten berichtet wird. Wie sehr jedoch bei Cyclisierungen der Abstand zwischen den Verknüpfungspunkten die Reaktionsabläufe entscheidend beeinflussen kann,

zeigt sich z.B. bei den Reaktionen von 3-Diazoalkenen¹¹⁴⁾. So ergeben die acyclischen Substrate 118 und die Cyclohexanabkömmlinge



121 bevorzugt 3-H-Pyrazole (Abstand der cyclisierenden Enden: ca. 3.5 Å). Beim aufgeweiteten System 122 (3.64 Å) ist die Pyrazolbildung jedoch nur noch einer von drei Reaktionswegen, und sie hat bei 120 (3.85 Å) keine Bedeutung mehr¹¹⁴⁾.

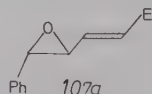
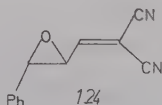
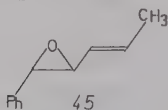
An Hand der in Tab. 16 zusammengestellten Halbwertszeiten für einige Vinyloxiran-Dihydrofuran-Umwandlungen lassen sich bezüglich der relativen Reaktionsgeschwindigkeiten die folgenden Feststellungen treffen: (1) gravierende Unterschiede in den bei 180°C ermittelten Zeiten bestehen weder zwischen den cis/trans-Isomeren 59c/59d noch innerhalb der Reihe Fünfring-, Sechsring-, Siebenring-oxiran (58c/59c/60c), und auch nicht im Vergleich zu den flexiblen Derivaten 44a/44b. Wegen der Komplexität der Reaktionsmechanismen sind die Differenzen der Brutto-Reaktionsgeschwindigkeiten mit

Tab. 16: Halbwertszeiten für einige Vinyloxiran-Dihydrofuran-Isomerisierungen^{a)}.

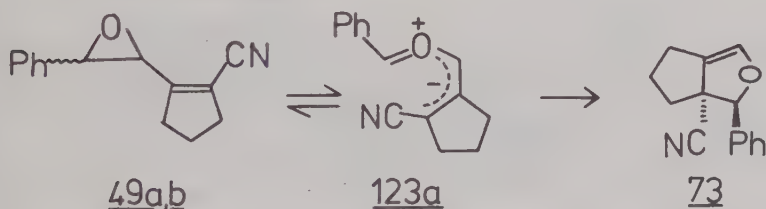
Vinyloxiran	Lösungsmittel	Temperatur °C	t/2 min	Lit.
<u>58c</u>	C ₆ D ₅ Br	180	114	
<u>59b</u>	C ₆ D ₅ Br	180	3	
<u>59b</u>	C ₆ D ₅ Br	140	56	
<u>59b</u>	C ₆ D ₅ Br	130	136	
<u>59b</u>	CD ₃ CN	130	205	
<u>59b</u>	C ₆ D ₅ Br	110	780	
<u>59c</u>	C ₆ D ₅ Br	180	95	
<u>59d</u>	C ₆ D ₅ Br	180	200	
<u>60b</u>	C ₆ D ₅ Br	140	116	
<u>60b</u>	C ₆ D ₅ Br	180	8	
<u>60c</u>	C ₆ D ₅ Br	180	300	
<u>44a</u>	C ₆ D ₅ Br	180	300	
<u>44b</u>	C ₆ D ₅ Br	180	570	
<u>49a,b</u>	C ₆ D ₅ Br	180	4300	
<u>45</u>	C ₆ H ₅ Cl	244	150	(115)
<u>107a</u>	C ₆ D ₅ Br	173	690	(32)
<u>124</u>	C ₆ D ₆	110	60	(32)

a) ¹H-NMR-spektrometrisch bestimmt mit Hexamethyldisiloxan

als Standard



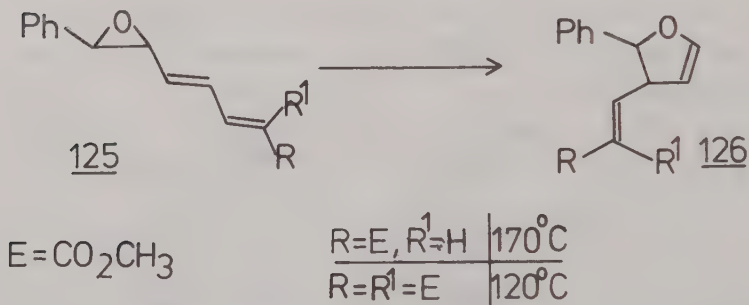
Werten zwischen 95 und 570 min für konkrete Aussagen zu gering. Deutlich langsamer als in allen untersuchten Fällen ist dagegen die Umwandlung (49a/b) $\rightarrow$ 73 mit einer Halbwertszeit von 4300 min (180°C). Die geringe Reaktionsgeschwindigkeit dürfte hierbei auf die hohe Energiebarriere bei der Cyclisierung von 123a zu dem - wegen der exocyclischen C=C-Bindung relativ gespannten - Bicyclus 73 zurückzuführen sein.



(2) Verglichen mit dem an der C=C-Bindung unsubstituierten Substrat 59a, welches erst bei Temperaturen oberhalb ca. 250°C die Ringerweiterung (zu 77a) eingeht, bewirkt die Einführung von einer bzw. zwei Nitrilgruppen in dieser Position eine drastische Senkung der Umwandlungstemperatur. Dieser Substituenteneffekt, der sich für 59b vs. 59c/59d ebenso wie für 60b vs. 60c/60d in einer Erniedrigung der Halbwertszeiten bei 180°C um den Faktor ca. 40 zu erkennen gibt, ist im vollen Einklang mit dem vorgeschlagenen Mechanismus über Ylid-Zwischenstufen; offensichtlich besteht schon im Übergangszustand der Ringöffnung eine sehr effektive Stabilisierung der entstehenden Zwischenstufe durch die terminalen Nitrilgruppen.

In der Reihe der monocyclischen Vinyloxirane (Typ 34) spiegelt die zunehmende Reaktivität beim Übergang von 45 $\rightarrow$ 44a,b $\rightarrow$ 124 diese Effekte ebenfalls wider. Selbst in den Butadienyl-oxiranen der Struktur 125 ist der Einfluß von resonanzstabilisierenden Resten an C-1 auf die Ringerweiterungsreaktion zu Vinyldihydrofuranen 126 nur geringfügig kleiner¹¹⁶⁾. Mesomeriefähige, die negative

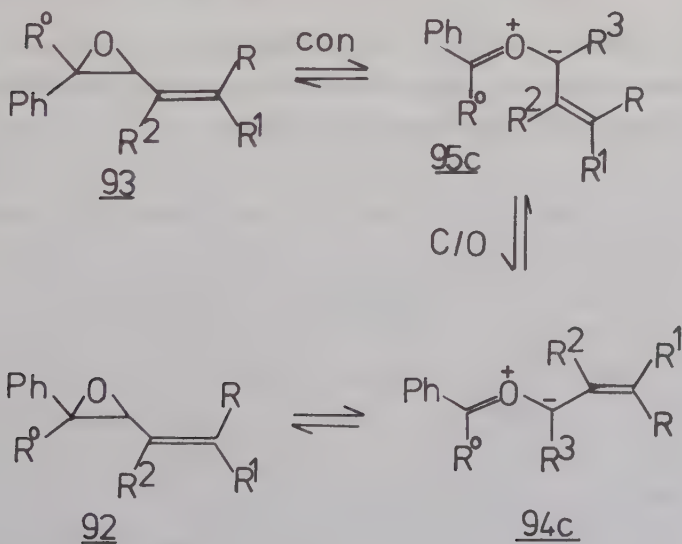
Ladung gut stabilisierende Substituenten (CN, CO₂CH₃) am terminalen Ende der Vinylgruppe erhöhen also die Reaktivität von Vinyloxiranen.



Wie schon von andern konstatiert^{45a)} spielt das Lösungsmittel bei der Vinyloxiran-Dihydrofuran-Isomerisierung keine große Rolle: die Reaktion von 59b verläuft in Deuterobrombenzol und Deuteroacetonitril mit vergleichbarer Geschwindigkeit. Dieser Befund erinnert an ähnliche Beobachtungen bei 1,3-dipolaren Cycloadditionen¹¹⁷⁾ und läßt sich ganz entsprechend damit deuten, daß die Zwischenstufen - trotz der eindeutigen Substituenteneinflüsse - mit Grenzformen wie 94a oder 94b (vgl. Schema 6) nur ungenügend beschrieben werden (daß also das Dipolmoment, d.h. Ladungstrennung, dieser Spezies kleiner ist als erwartet). Andererseits könnte der durch polare Lösungsmittel zu erwartende reaktionsbeschleunigende Effekt bei der Ylid-Bildung (erster Schritt) auch kompensiert werden durch den entgegengesetzten Einfluß des Solvens auf den Ringschluß im letzten Schritt, bei dem die Ladungen wieder neutralisiert werden. Die für diese Deutung notwendige Annahme, daß die Geschwindigkeit der beiden Prozesse

nicht signifikant verschieden ist, wird gestützt durch die mit 59b und 60b durchgeführten Abfangsexperimente, bei welchen die Bildung von Cycloaddukten im gleichen Temperaturbereich erfolgt wie die Isomerisierung der Spirooxirane zu 77b/78b.

Beim Isomerenpaar 49a/b beobachteten wir neben der Bildung des Bicyclus 73 die gegenseitige Umwandlung der beiden Oxirane. Cis-trans-Isomerisierungen wurden auch an anderen Beispielen gefunden^{44,45a}); sie sind stets deutlich schneller als die Ringerweiterungsreaktionen. Die Annahme scheint berechtigt, daß auch diese Reaktion über Carbonylylide der Typen 94 und 95 verläuft, die durch C/O-Rotationen (z.B. 94c → 95c) ineinander übergehen:



Ein alternativer Mechanismus über eine C/O-Bindungsspaltung des Oxiranrings, wie er für die Epimerisierung von 2-Epoxibuten vorgeschlagen wurde^{28e)}, kann allerdings nicht eindeutig ausgeschlossen werden.

2.2.7. Die Aktivierungsparameter der Umlagerung 59b → 77b

Für die Umwandlung 59b → 77b haben wir aus den ¹H-NMR-spektroskopisch bestimmten Halbwertszeiten bei 160, 140, 130 und 110°C mit Hilfe des Arrhenius-diagramms (Abb.41) die Aktivierungsenergie ($E_a = 121.20 \text{ kJ/mol}$) und den Frequenzfaktor A (11.9) bestimmt und die folgenden Aktivierungsparameter rechnerisch ermittelt (Deuterobrombenzol): $\Delta H^\ddagger = 117.65 \pm 1.67 \text{ kJ/mol}$ und $\Delta S^\ddagger = -32.7 \pm 4.2 \text{ J/grad.mol}$. Eine Bewertung dieser Daten aus reaktionsmechanistischer Sicht wird dadurch kompliziert, daß experimentell nur das Brutto-Geschehen bis zum geschwindigkeitsbestimmenden Schritt ermittelt werden kann.

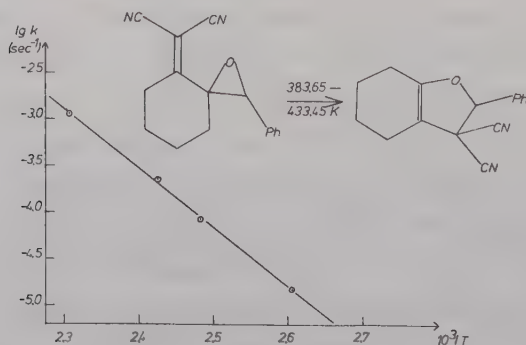


Abb. 41: Arrhenius-Diagramm für die Umwandlung 59b - 77b.

Vergleicht man die bisher bekannten Werte für die Vinyl-oxiran-Dihydrofuran-Isomerisierung (Tab. 17), dann erkennt man den gewichtigen Einfluß von Substituenten auf die kinetischen Parameter. So beträgt $\Delta H^\ddagger$ der Grundreaktion 24a $\rightarrow$ 26a 207.25 ± 5.0 kJ/mol. Für das 1-Phenyl-2-vinylloxiran läßt sich ein $\Delta H^\ddagger$ von ca. 169 kJ/mol abschätzen, wenn man die Annahme macht, daß der Phenylrest am Oxiranring die Aktivierungsenthalpie für die Vinylloxiran-Dihydrofuranumlagerung in gleichem Maße herabsetzt wie bei der analogen Isomerisierung von 1-Phenyl-2-Vinylcyclopropan zu 4-Phenylcyclopenten (ca. 38 kJ/mol)¹²⁰). Die terminalen Nitrilgruppen in 59b senken dann $\Delta H^\ddagger$ um ca. 50 kJ/mol und haben damit in etwa den gleichen Effekt wie die Estergruppe an der C=C-Bindung und der zweite Arylring am Oxiranring in 129 zusammen.

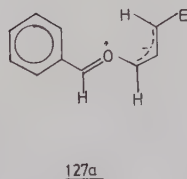
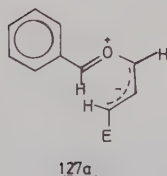
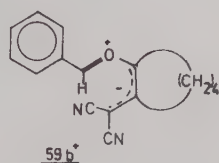
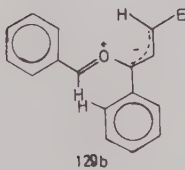
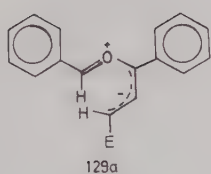
Bemerkenswert sind vor allem die Unterschiede in den Aktivierungsentropien der einzelnen Beispiele. Die bis zu 93 J/grad mol betragenden Differenzen sind möglicherweise darauf zurückzuführen, daß von den beiden die Entropie am stärksten beeinflussenden Prozessen - der Ringöffnung des Oxirans bzw. der Cyclisierung des 1,5-Dipols zum Dihydrofuran - im Falle der Grundreaktion 24a $\rightarrow$ 26a der einleitende Schritt stärker in die Meßwerte eingeht ($\Delta S^\ddagger$ positiv), im Fall der substituierten Derivate aber der des abschliessenden Ringschlusses ($\Delta S^\ddagger$ negativ). Damit würde auch der große Unterschied von $\Delta S^\ddagger$ zwischen den Reaktionen von 129/59b einerseits und 127 andererseits verständlich ($\Delta \Delta S^\ddagger = 33.5$ J/grad mol $\hat{=} \Delta \Delta G^\ddagger =$ ca. 16.7 kJ/mol), da die Änderung der Entropie beim Übergang des Oxapentadienyl-dipols zum aktivierten Komplex bei der Umwandlung 127 $\rightarrow$ 128 größer sein dürfte als bei den Isomerisierungen 59b $\rightarrow$ 77b bzw. 129 $\rightarrow$ 130. Dies deshalb, weil die Flexibilität in den Yliden bei 59b durch die C₄H₈-Klammer, bei

Tab. 17: Aktivierungsparameter für einige Vinylloxiran-Dihydrofuran-Isomerisierungen.

Vinylloxiran	Dihydrofuran	Lösungsmittel	$\Delta H^\ddagger$ kJ/mol	$\Delta S^\ddagger$ J/grad mol
a)		Gasphase	207.2 ± 5.0	$+ 26 \pm 12.6$
24a	26a			
b)		Gasphase	147 ± 2	$- 12.6 \pm 4.2$
29	31			
c)		C_6D_5Br	120.2 ± 4.2	$- 67 \pm 8.4$
127	128			
d)		Isooctan	117 ± 0.8	$- 32 \pm 2.1$
129	130			
e)				
59b	77b	C_6D_5Br	117.6 ± 1.7	$- 32.7 \pm 4.2$

a) loc. cit. 118). b) loc. cit. 119). c) loc. cit. 45a). d) Diese Arbeit.

129 durch die Gruppenhäufung (vgl. 129a, 129b) von vornherein eingeschränkt ist, während sie in den Yliden von 127 (vgl. 127a, 127b) vergleichsweise größer sein sollte.



2.3. Cycloadditionen

2.3.1. Einleitung

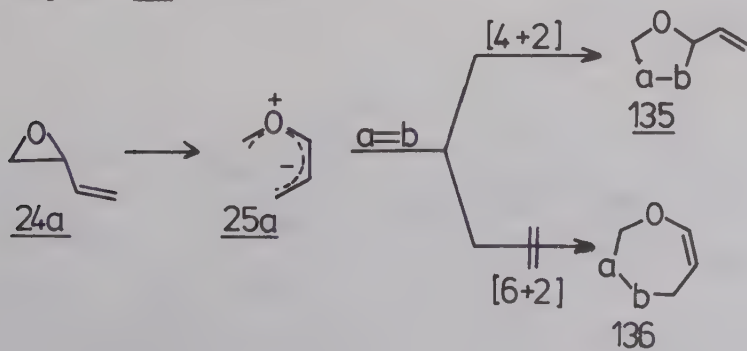
Die inter- und intramolekulare Diels-Alder-Reaktion ^{121,122,123)} gehört inzwischen zum Standardrepertoire des präparativ arbeitenden Chemikers. Diese Reaktion, deren stereochemischer Verlauf nach den Regeln von der Erhaltung der Orbitalsymmetrie¹⁾ vorhersagbar ist, wird entsprechend der Zahl der beteiligten Elektronen als $[4 + 2]$ -Cycloaddition klassifiziert und ist eine der am besten unter-

Dihydrofuran-Isomerisierung stellt einen Sonderfall der intramolekularen Variante dar¹²⁹⁾.

Der Wert der Diels-Alder-Reaktion und der 1,3-dipolaren Addition beruht nicht allein auf der Möglichkeit zur Darstellung von Ringsystemen, vielmehr wird er noch erhöht durch die beobachtete Regio- und Stereospezifität bezüglich der Konfigurationen von Dien (1,3-Dipol) und Dienophil (Dipolarophil)^{121,122,123,125)}.

Über Untersuchungen zum Cycloadditionsverhalten von Oxiranen wurde - abgesehen von bicyclischen Abkömmlingen^{18,19,20)} und Tetracyanethylenoxid²¹⁾ - erstmals zu Beginn der Siebziger Jahre berichtet²²⁾. Diese von Foucaud mit unsymmetrisch substituierten Oxiranen durchgeführten Experimente liessen allerdings keine Aussage über den stereochemischen Verlauf der Reaktion zu. Erst die schon erwähnten Beispiele von Huisgen^{23,24,30)} knüpften an die überzeugenden Versuche mit Aziridinen¹²⁾ an und erlaubten Rückschlüsse auf den Modus der elektrocyclischen Ringöffnung. Mit Vinyloxiranen wurden in der Folgezeit hauptsächlich in unserem Arbeitskreis entsprechende Untersuchungen durchgeführt^{32,44b,45)}.

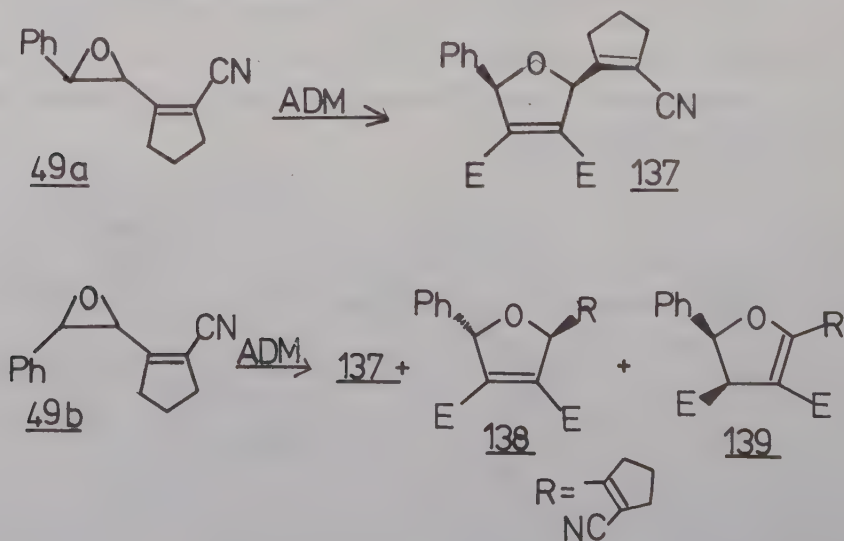
Als wesentliches Resultat wurde hierbei gefunden, daß die Reaktionen über Carbonylylid-Zwischenstufen ablaufen und mit hoher Stereospezifität zu fünfgliedrigen (135), nicht aber siebengliedrigen Oxacyclen (136) führen.



Cycloadditionsexperimente mit ausgewählten Oxiranen (49a, 49b und 59b, 60b) sind im Zusammenhang mit der vorliegenden Arbeit von Interesse, einmal um die in der Mechanismuskussion postulierten Carbonylylide nachzuweisen; zweitens sollten die Addukte bei genügend rascher Cycloaddition eine Aussage über die Stereochemie der Primärylide der Ringöffnung erlauben, da - wie erwähnt - die Reaktion in der Regel unter Konfigurationserhaltung beider Additionspartner stattfindet¹²⁵⁾.

2.3.2. Umsetzung von 49a,b mit ADM

Erhitzt man 49a mit der 5-fachen molaren Menge ADM in Brombenzol 7 h auf 160° C, dann ist das Oxiran vollständig umgesetzt, und man isoliert das 1:1-Addukt 137 in 41 % Ausbeute. 137 ist kristallin und schmilzt bei 108 - 110° C. Das gleiche Produkt erhält man, wenn 49b mit der 10-fachen Menge ADM in Brombenzol 8 h auf 160° C erwärmt wird; daneben isoliert man außerdem das Cycloaddukt 138 und das 2,3-Dihydrofuran 139 (137 : 138 = 3 : 2). 49b reagiert langsamer als 49a und ist nach 8 h erst zu 65 % umgesetzt.



Daß es sich bei 137, 138 und 139 um 1 : 1-Addukte der zur Reaktion eingesetzten Edukte handelt, beweist der Molekülpeak ($M^+ = 353$) im jeweiligen Massenspektrum. Die Struktur der beiden 2,5-Dihydrofurane 137 und 138 und des 2,3-Dihydrofurans 139 ergibt sich im wesentlichen aus den ^1H -NMR-Spektren (Abb. 42,43,44).

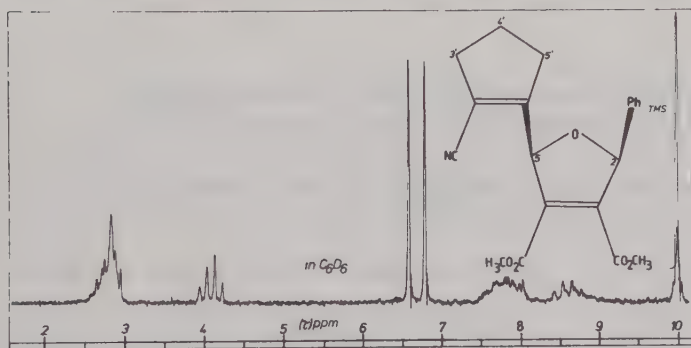


Abb. 42: ^1H -NMR-Spektrum von 137 (60 MHz, in C_6D_6).

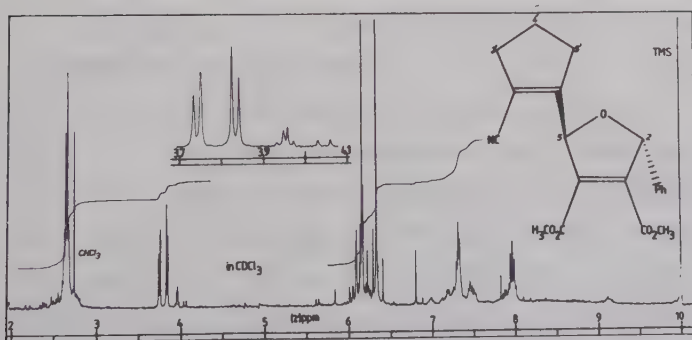


Abb. 43: ^1H -NMR-Spektrum von 138 (360 MHz, CDCl_3).

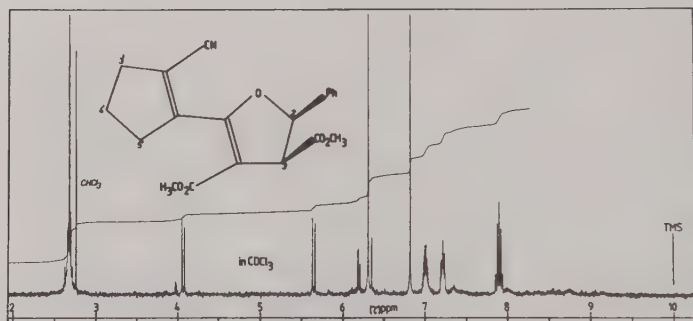


Abb. 44: ^1H -NMR-Spektrum von 139 (360 MHz, in CDCl_3)

<u>137</u> :	$\tau = 2.5 - 3.0$	mc, Phenyl
	$= 4.00$	<u>AB</u> , 2-H^+
	$= 4.16$	<u>AB</u> , 5-H^+ $J_{AB} = 5.5 \text{ Hz}$
	$= 6.58$	s, OCH_3
	$= 6.70$	s, OCH_3
	$= 7.45 - 8.15$	m, $3' (3'', 5', 5'')\text{-H}$
	$= 8.4 - 8.9$	mc, $4 (4')\text{-H}$

+) Zuordnung vertauschbar

<u>138</u> :	$\tau = 2.6 - 2.8$	m, Phenyl
	$= 3.75$	<u>AB</u> , 2-H^+
	$= 3.83$	<u>AB</u> , 5-H^+ $J_{AB} = 6.0 \text{ Hz}$
	$= 6.15$	s, OCH_3
	$= 6.33$	s, OCH_3
	$= 7.2 - 7.4$	m, $3' (3'', 5', 5'')\text{-H}$
	$= 7.8 - 8.0$	m, $4' (4'')\text{-H}$

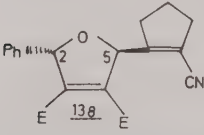
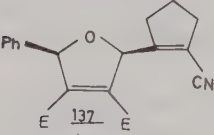
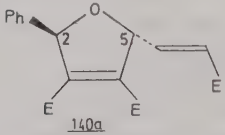
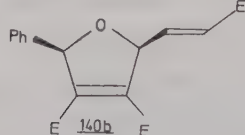
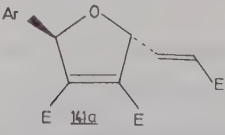
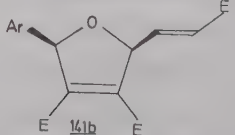
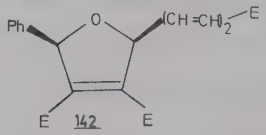
+) Zuordnung vertauschbar

<u>139</u> :	$\tau = 2.6 - 2.75$	m, Phenyl	
	= 4.07	d, 2-H	
	= 5.65	d, 3-H	$J_{2,3} = 11.0 \text{ Hz}$
	= 6.31	s, OCH ₃	
	= 6.82	s, OCH ₃	
	= 6.95 - 7.10	m, 3' (3'')-H ⁺)	
	= 7.15 - 7.25	m, 5' (5'')-H ⁺)	
	= 7.85 - 7.95	m, 4' (4'')-H	
		+) Zuordnung vertauschbar	

So entsprechen die chemischen Verschiebungen, die Anzahl und die Multiplizität der Absorptionssignale in den Septren von 137 und 138 den strukturellen Gegebenheiten (vgl. Tab. 18). Die intensitätsgleichen Signale der Methylestergruppen dokumentieren zweifelsfrei den Einbau von je einem Molekül ADM.

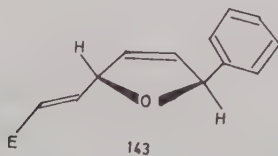
Die im Rahmen der mechanistischen Diskussion bedeutungsvolle Frage nach der Konfiguration an den Zentren C-2/C-5 in 137/138 kann an Hand der Größe der Homoallylkopplung $J_{2,5}$ beantwortet werden. Diese Kopplungskonstante beträgt nach Rechnungen von Sternhell und Mitarbeitern für cis-ständige Protonen 0.05 - 5.7 Hz und ist bei trans- angeordneten Kernen mit Werten zwischen 4.65 - 7.56 Hz größer^{131a)}. Da die für 138 gemessene Kopplungskonstante $J_{2,5}$ mit 6.0 Hz in den letzteren Bereich fällt und zudem größer ist als der entsprechende Wert für 137 ($J_{2,5} = 5.5 \text{ Hz}$), gehen wir davon aus, daß es sich bei 138 um das trans- und bei 137 um das cis-konfigurierte 2,5-Dihydrofuran handelt. Diese Strukturzuordnung scheint trotz des geringen Unterschiedes der beiden Kopplungsgrößen von $\Delta J = 0.5 \text{ Hz}$ gerechtfertigt, da sie durch zwei weitere Befunde gestützt wird: 1) Die in 137 im Vergleich zu 138 deutlich zu

Tab. 18: Vergleich der chemischen Verschiebungen der
2-H/5-H Protonen in cis/trans-2,5-Dihydrofuranen.

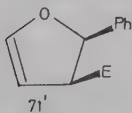
Substanz	2-H	5-H	$J_{2,5}$ (Hz)	(cis/trans)		Lit.
				2-H	5-H	
	3.75	3.83	6.0	-0.25	-0.33	a)
	4.00	4.16	5.5			a)
	3.86	4.10	6.2	-0.10	-0.21	(32)
	3.96	4.31	4.8			(32)
	3.80	4.09	6.1	-0.15	-0.21	(32)
	3.95	4.30	4.8			(32)
	3.98	4.35	4.5			(130)

a) diese Arbeit; E = CO₂CH₃, Ar = C₆H₄ - NO₂ (4)

höherem Feld verschobene Absorption der Protonen des Cyclopentenrings ist wahrscheinlich auf die diamagnetische Anisotropie des Phenylrestes zurückzuführen. 2) Die Protonen 2-H/5-H sind im trans-Isomeren paramagnetisch verschoben. Dieser Effekt ist auch bei anderen isomeren 2,5-Dihydrofuranen (vgl. 140a,b und 141a,b) zu beobachten (siehe Tab. 18) und wird vermutlich dadurch verursacht, daß die Phenyl- und die Vinylgruppe bevorzugt senkrecht zur Ringebene des 2,3-Dihydrofurans stehen (vgl. 143), wodurch die jeweils benachbarten Protonen in den entschirmenden Bereich dieser Rest zu liegen kommen.



Die Struktur von 139 geht zweifelsfrei aus den ^1H -NMR-Daten hervor. Die beiden Protonen 2-H und 3-H werden bei fast gleichem Feld registriert wie im vergleichbaren Dihydrofuran 71' (siehe Tab. 11).



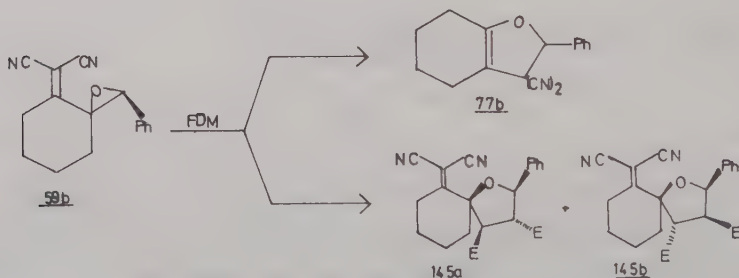
Die cis-Konfiguration der Substituenten an C-2 und C-3 wird durch das hochfeldverschobene Ester-signal bei 6.82 τ und die Kopplungskonstante $J_{2,3} = 11.0 \text{ Hz}$ bestätigt. 139 ist ein durch

Allylverschiebung entstandenes Folgeprodukt. Da im ^1H -NMR-Spektrum des Rohproduktes vor der Chromatographie kein Hinweis auf die Anwesenheit von 139 vorhanden ist, dürfte diese Verbindung durch katalysierte 1,3 -H Verschiebung aus 138 entstanden sein ¹³²⁾.

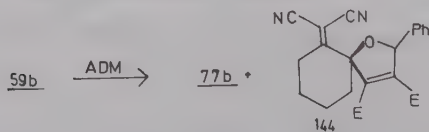
2.3.3. Umsetzung von 59b/60b mit FDM ; Struktur der Cycloaddukte.

Da die beiden Dinitrile 59b und 60b die Ringerweiterung zu Dihydrofuranen in einem für Cycloadditionen günstigen Temperaturbereich (110 - 180°C) eingehen, wurden von den Vinylspirooxiranen diese Systeme für die Cycloadditionsexperimente ausgewählt.

Bei einer Umsetzung von 59b mit zehn Moläquivalenten FDM⁺⁾ bei 147°C isoliert man nach 2.5 h Reaktionszeit aus dem Rohgemisch schichtchromatographisch neben 40 % 77b zwei weitere Produkte in zusammen 34 % Ausbeute, denen aufgrund der spektroskopischen Daten die Strukturen 145a, b zugewiesen werden; das Mengenverhältnis beträgt 145a : 145b = 10 : 1.



+) In ADM ist 59b nach 2.5 h bei 144°C zu 80 % umgesetzt. Neben dem bevorzugt gebildeten Dihydrofuran 77b isoliert man eine geringe Menge eines weiteren Produktes, dem aufgrund der zugänglichen ¹H-NMR-Daten (τ = 6.20 und 6.35 ppm, s, 3H, OCH₃; 4.0 τ , s, 1H, 2-H) die Struktur des Adduktes 144 zugewiesen wird (77b : 144 = 6 : 1). Da FDM gegenüber dem Carbonylylid von 59b deutlich reaktiver ist (s.o.), wurde die Cycloadditionsreaktion ADM/59b nicht weiter untersucht.



Aus dem in Ether/Hexan gelösten Gemisch scheidet sich 145a in farblosen Kristallen ab (Fp = 94 - 95° C). Auf die Isolierung von 145b wurde wegen der geringen Substanzmenge verzichtet.

Im Massenspektrum von 145a registriert man den Molekülpeak bei 394 m/e; dieser Wert entspricht der Summe der Molmassen von 59b und FDM. Auch die Elementaranalyse ist mit der Summenformel $C_{22}H_{22}O_5N_2$ eines 1 : 1 -Adduktes in Übereinstimmung. Im IR-Spektrum findet man neben der Bande der Nitrilgruppe (2230 cm^{-1}) bei 1740 und 1730 cm^{-1} die C=O-Absorptionsbanden und bei 1600 cm^{-1} das Signal der C=C-Valenzschwingung. Die Strukturbeschreibung des Tetrahydrofurans ergibt sich aus den ^1H -NMR- und ^{13}C -NMR-Daten (Diskussion s.u.).

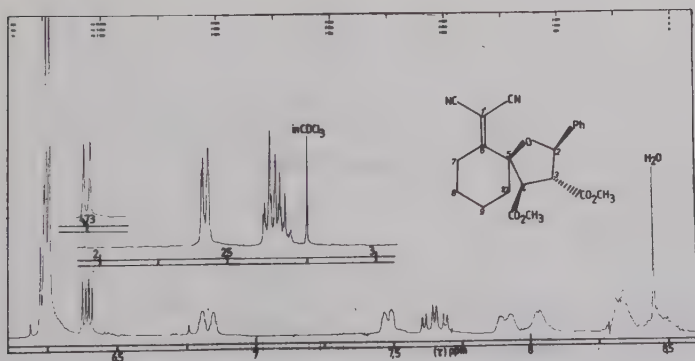
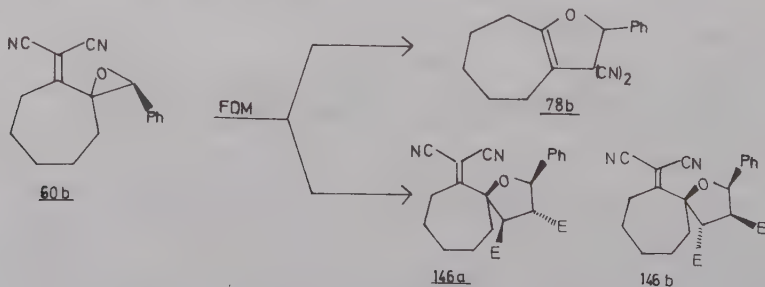


Abb. 45: ^1H -NMR-Spektrum von 145a (360 MHz, CDCl_3).

$\zeta = 2.37$ (o), 2.60 (m),	m, Ar-H
2.63 (p)	
= 4.73	d, 2-H $J_{2,3} = 8.0$ Hz
= 6.23	d, 4-H $J_{4,3} = 4.5$ Hz
= 6.24	s, OCH ₃
= 6.26	s, OCH ₃
= 6.39	dd, 3-H
= 6.83	m, 7-He $J_{7e,7a} = 14$ Hz, $J_{7e,8a} = 4$ Hz,
= 7.48	m, 10-Ha $J_{7e,8e} = 2$ Hz, $J_{7e,9e} = 2$ Hz,
= 7.65	m, 7-Ha $J_{7a,8a} = 14$ Hz, $J_{7a,8e} = 45$ Hz,
= 7.91	m, 8-He
= 8.03(?)	m, 9-He
= 8.33	m, 9-Ha, 10-He
= 8.47	m, 8-Ha

Die Umsetzung von 60b mit FDM wird in einer zugeschmolzenen Ampulle durchgeführt. Da 60b im Vergleich zu 59b erst bei höherer Temperatur die Dihydrofuranbildung eingeht, wird eine Reaktionstemperatur von 160°C gewählt. Aus dem nach 2 h und 15 min aufgearbeiteten Reaktionsgemisch isoliert man neben dem Umlagerungsprodukt 78b, das in 50 % Ausbeute entsteht, ein Gemisch aus zwei Verbindungen in 31 % Ausbeute, denen die Strukturen 146a, b zugewiesen werden. Das Verhältnis der beiden Substanzen beträgt 146a : 146b = 10 : 1.



Aus dem in Ether/Hexan gelösten Gemisch erhält man 146a in Form farbloser Kristalle (FP = 124 - 125° C); wegen der geringen Substanzmenge wurde auf die Isolierung von 146b verzichtet.

Der Molekülpeak im Massenspektrum, die Elementaranalyse und das IR-Spektrum von 146a sind vereinbar mit der Annahme, daß es sich bei diesem Produkt um ein 1:1-Addukt aus 60b und FDM handelt. Die Strukturbeschreibung dieser Substanz als Tetrahydrofuran ergibt sich aus den $^1\text{H-NMR}$ -Daten.

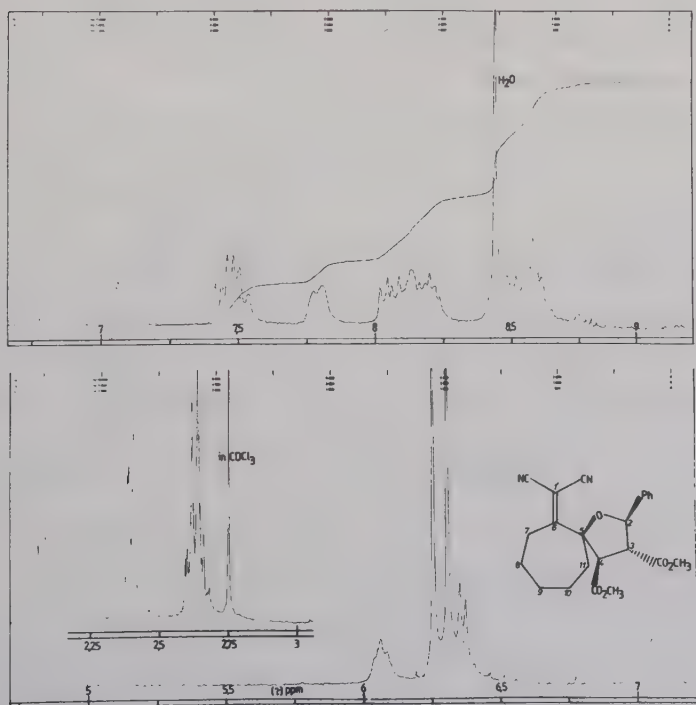


Abb. 46: $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von 146a (360 MHz, CDCl_3).

$\tau = 2.38 (o), 2.62 (m,p)$	m, Ar-H	
= 4.84	d, 2-H,	$J_{2,3} = 9.8 \text{ Hz}$
= 6.06	d, 3-H,	$J_{3,4} = 7.5 \text{ Hz}$
= 6.26	s, OCH ₃	
= 6.31	s, OCH ₃	
= 6.36	m, 4-H	
= 7.04	m, 7-He	
= 7.45	m, 7-Ha	
= 7.51	m, (1H)	
= 7.80	m, (1H)	
= 8.02 - 8.24	m, (3H)	
= 8.44 - 8.62	m, (3H)	

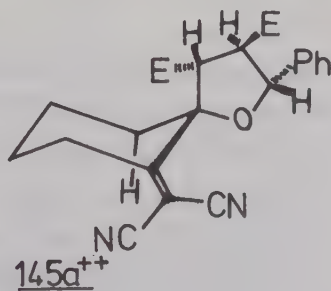
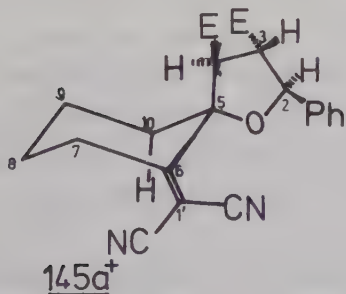
Die Strukturzuordnung für die vier Produkte 145a,b und 146a,b basiert im wesentlichen auf den Kernresonanzdaten. Im ¹³C-Spektrum von 145a (exp. Teil) ist das Auftreten eines Signals bei $\delta = 176.55$ ein zuverlässiger Hinweis für das unveränderte Vorliegen der Dicyanomethylen-Einheit (d.h. die Bildung eines Siebenring-Adduktes vom Typ 136 kann eindeutig ausgeschlossen werden); dieser Wert für C-6 ist nur wenig verschieden von dem des entsprechenden Kerns C-4 in 77b ($\delta = 179.73$).

Bezüglich der Stereochemie der Phenyl- und Estergruppen im Tetrahydrofuran-Teil ergibt sich die für 145a bzw. 146a formulierte Anordnung zweifelsfrei aus dem Befund, daß die C-3-Methylesterprotonen bei "normalem" Feld absorbieren ($\tau = 6.24$ oder 6.26 bzw. 6.26 oder 6.31). Bei cis-ständigem Phenylring müßten die Signale wegen des diamagnetischen Anisotropieeffektes des aromatischen Ringes um ca. 0.5 ppm nach höherem Feld verschoben sein⁴⁵⁾ (vgl. z.B. die Werte für 76e und 77e in Tab. 13). Die trans-Anordnung der beiden Estergruppen als sicher vorausgesetzt, ist somit die Konfiguration der Zentren an C-2, C-3 und C-4 festgelegt. Da die in geringerer Ausbeute anfallenden Reaktionsprodukte in beiden

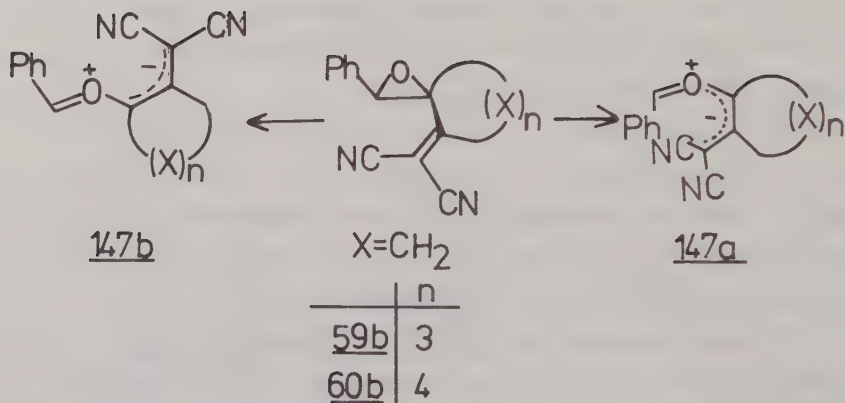
Fällen ein Estersignal bei hohem Feld aufweisen ($\tau = 6.80$ bzw. 6.83), ist die Annahme plausibel, daß es sich bei diesen Verbindungen um die isomeren Addukte 145b und 146b handelt.

Noch nicht eindeutig geklärt ist jedoch die Geometrie an den Kohlenstoffatomen C-5 in 145a/146a. Die bei 360 MHz durchgeführte ^1H -NMR-Analyse ergab, daß 145a ganz überwiegend in einer Vorzugskonformation vorliegt, in welcher der Fünfring-Sauerstoff sehr wahrscheinlich equatorial angeordnet ist¹³³).

In dieser Anordnung (die der von 59⁺⁺ entspricht) sollte zwischen 4-H und 10-Ha dann eine Fernkopplung bestehen, wenn die in 145a⁺⁺ formulierte Konfiguration zutreffend ist. Da eine solche Kopplung aber nicht nachzuweisen ist (allerdings ist das Signal des 10-Ha Teileines komplizierten Multipletts), weisen wir - mit allem Vorbehalt - dem Cycloaddukt 145a (und entsprechend auch 146a)



eine Geometrie zu (145a)⁺, bei der die Phenylgruppe und die exocyclische Vinylgruppe cis zueinander angeordnet sind. Eine solche Konfiguration resultiert aus der Addition des Fumaresters an die aus 59b/60b durch konrotatorische C/C-Ringspaltung hervorgehenden Carbonylylide der allgemeinen Struktur 147a oder 147b.

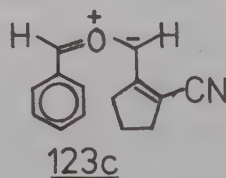


2.3.4. Diskussion der Cycloadditionen von 49a,b, 59b und 60b.

Die experimentellen Befunde der Cycloadditionsexperimente unterstützen den für die Vinyloxiran-Dihydrofuran-Umlagerung vorgeschlagenen Mehrstufenmechanismus. Im Einklang mit Untersuchungen an anderen Vinyloxiranen^{44b,45)}, reagieren die intermediären Zwischenstufen mit den Dipolarophilen als 1,3-Dipole im Sinne einer [4+2]-Addition und gehen nicht als 1,5-Dipole den [6+2]-Prozeß zu siebengliedrigen Oxacyclen ein.

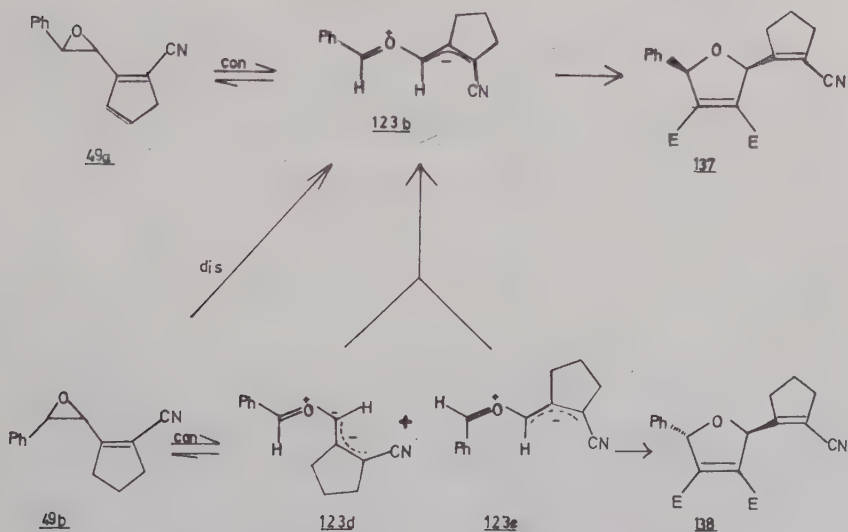
Bezüglich des stereochemischen Verlaufs der Reaktion erwartet man ausgehend von 49a das Addukt 137 (siehe Schema 7), in dem die cis-Stellung der Substituenten an C-2/C-5 die Geometrie im Ylid 123b⁺⁾

+) Das zweite mögliche konrotatorische Öffnungsprodukt 123c ist aus energetischen Gründen wegen der sehr ungünstigen räumlichen Interaktion von Phenylring und Cyclopentenylrest nicht diskutabel.



wiedergibt. Das Experiment bestätigt diese theoretische Voraussage und ist damit in Übereinstimmung mit den Untersuchungen anderer, die ausgehend von 1,2-disubstituierten trans-Oxiranen ausschließlich Di(Tetra)-hydrofurane mit cis-Konfiguration an C-2/C-5 isoliert haben^{23,24,30,44b,45}.

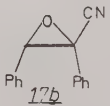
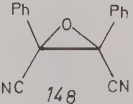
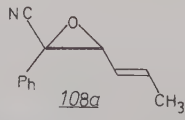
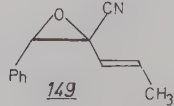
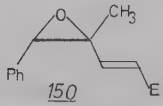
Schema 7



Die verminderte Stereospezifität der Umsetzung von 49b mit ADM ($137 : 138 = 3 : 2$) wird verursacht entweder durch eine schnelle Umwandlung von 123d/123e in 123b (Rotation um eine C/O-Bindung) oder durch die mit der konrotatorischen Ringöffnung konkurrierenden Disrotation $49b \rightarrow 123b$ (s. Schema 7).

Der Übergang $123d/123e \rightarrow 123b$ dürfte insofern günstig sein, als der endständige Phenyl(123e)-bzw. Cyclopentenylrest(123d) diese Ylide im Vergleich zu 123b stark destabilisiert; deshalb sollte die Aktivierungsenergie für die C/O-Rotation zum thermo-

Tab. 19: Produktverteilung bei Cycloadditionsexperimenten mit
den cis-Oxiranen ^{a)}17b, 148, 108a, 149, 150.

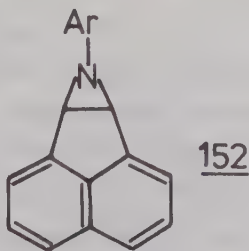
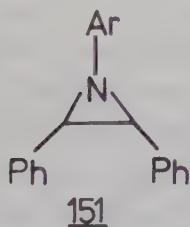
Oxiran	Dipolarophil	Cycloaddukte ^{b)} trans/cis	Lit.
 <u>17b</u>	FDM	40/60	24,30
 <u>148</u>	FDM u.a.	-/100	23
 <u>108a</u>	MSA	-/100	44b
 <u>149</u>	MSA	66/34	44b
 <u>150</u>	ADM MSA	88/12 100/-	32

a) Die Angabe zur Geometrie in den Oxiranen (wie auch in den Cycloaddukten) bezieht sich auf die Stellung der Phenyl- (17b, 148) bzw. der Phenyl-/Vinylreste (108a, 149, 150) zueinander.

b) Bei stereospezifischem Verlauf, d.h. Addition der Dipolarophile an die jeweiligen Primärylide, erwartet man die ausschließliche Bildung der trans-Addukte ^{a)}.

dynamisch günstigeren Ylid verhältnismäßig niedrig sein. Die herabgesetzte Stereospezifität bei den Cycloadditionen einer Reihe tri- und tetrasubstituierter Oxirane (s.Tab. 19) wird entsprechend dieser Argumentation auf die Konkurrenz von Additionsreaktion der Dipolarophile an die Primärylide und C/O-Rotation in den Primäryliden zurückgeführt^{23,24,30,32,44b}).

Wie schon erwähnt, kann jedoch die disrotatorische Ringöffnung dann mit der konrotatorischen C/C-Spaltung nachweisbar konkurrieren, wenn letztere zu einem sterisch gehinderten Carbonylylid führt³⁰). Daß neben sterischen Effekten auch elektronische Einflüsse die energetische Differenz zwischen konrotatorischer und disrotatorischer C/C-Ringöffnung vermindern, zeigt Oehlschläger in einer Untersuchung an den Aziridinen 151 und 152.

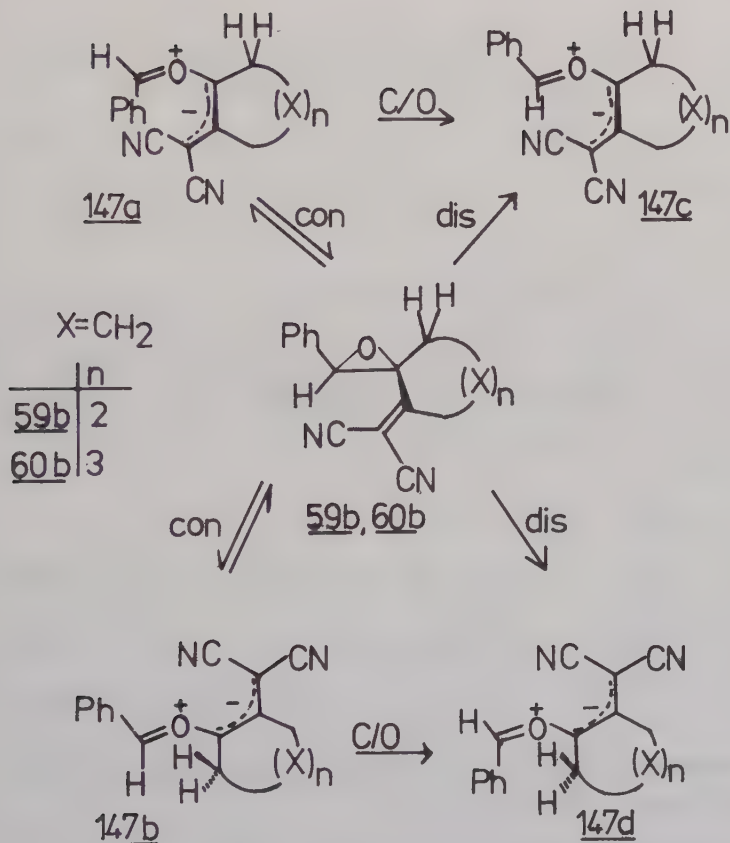


Nach seinen Ergebnissen begünstigen elektronenziehende Substituenten am Arylrest die disrotatorische C/C-Spaltung, während elektronenliefernde Substituenten den konrotatorischen Öffnungsmodus favorisieren¹³⁴).

Leider stehen den mehr theoretischen Betrachtungen (vgl. loc.cit.30a,135) bisher nur wenig Beispiele gegenüber, in denen eine experimentelle Bestimmung von $\Delta \Delta G^\ddagger$ von "erlaubter" und "verbotener" Reaktion möglich war^{136,137}), so daß letztlich nur

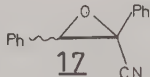
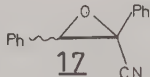
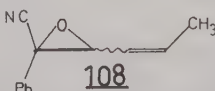
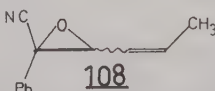
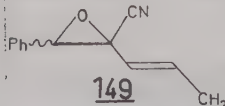
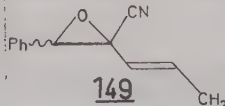
die triviale Aussage gemacht werden kann, daß der disrotatorische Reaktionsweg dann mit dem konrotatorischen Reaktionsmodus konkurrieren wird, wenn sterische oder elektronische Gegebenheiten eine Angleichung der Aktivierungsenergien der beiden Ringöffnungswege bedingen. In 49b könnte der sterische Einfluß insofern wirksam sein, als die Bildung des thermodynamisch benachteiligten Ylids 123d (123e) einen energetisch deutlich höher liegenden Übergangszustand haben sollte als die Umwandlung 49a $\rightarrow$ 123b. Die Differenz $\Delta\Delta G^\ddagger$ zwischen "verbotener" und "erlaubter" C/C-Spaltung würde damit deutlich kleiner sein als bei 49a $\rightarrow$ 123b/49a $\rightarrow$ 123d,e.

Die Versuche zur Bestimmung der Stereochemie in den Ringöffnungsprodukten von 59b und 60b sind an Hand der Abfangexperimente insofern nicht eindeutig, als die relative Konfiguration der Zentren C-2 und C-5 in 145a bzw. 146a nicht zweifelsfrei festgelegt werden kann. Allerdings scheint das Überwiegende Auftreten von jeweils nur einem Cycloaddukt dafür zu sprechen, daß bei der Reaktion Carbonylylide der Struktur 147a oder 147b als Zwischenstufen auftreten; im anderen Falle müßte die - unwahrscheinliche - Annahme gemacht werden, daß entweder die disrotatorische Ringöffnung zu 147c,d der dominierende Reaktionsweg ist, oder daß schnelle Bindungsrotationen (147a,b $\rightarrow$ 147c,d) der bimolekularen Reaktion vorgelagert sind. (s.S. 123).



Ein Vergleich des Reaktionsverhaltens der isomeren Cyclopenteno-oxirane 49a und 49b zeigt, daß die Cycloadditionsgeschwindigkeit beim trans-Isomeren (49a) deutlich größer ist als beim cis-Oxiran (49b). Dieser Reaktivitätsunterschied wird auch bei den Cycloadditionsreaktionen von anderen isomeren Oxiran-paaren beobachtet (vgl. Tab. 20).

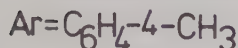
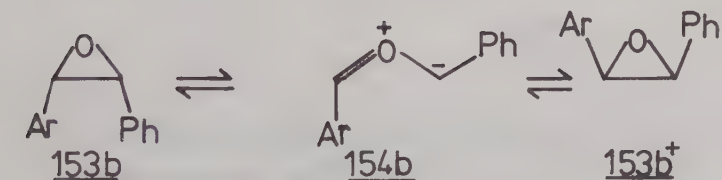
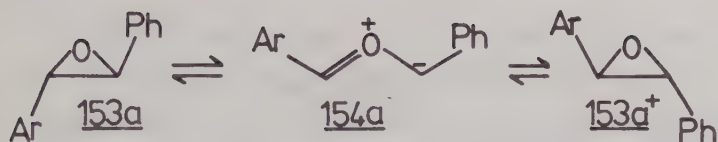
Tab. 20: Daten zum Vergleich der Reaktivität von cis-, trans-Oxiranpaaren bei Cycloadditionsreaktionen.^{a)}

Oxirane		Dipola- rophil	Temp. °C	Reakt.- dauer (h)	Umsatz (%)	Lit.
 17	trans	FDM	130	45	100	24, 30
 17	cis	FDM	130	130	80	
 108	trans	MSA	118	3	70	44b
 108	cis	MSA	128	4	20	44b
 149	trans	MSA	125	1	60	44b
 149	cis	MSA	141	11	86	44b

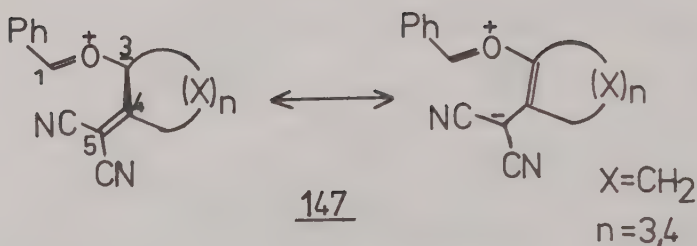
a) Bezüglich der Angabe zur Geometrie gilt die gleiche Übereinkunft wie in Tab. 19 S. 120.

Dieser Sachverhalt ist mit dem konrotatorischen Öffnungsmodus bestens verträglich, da dieser beim jeweiligen trans-Oxiran zum thermodynamisch günstigeren Ylid führt (vgl. 123b/123d,e) und deshalb eine geringere Aktivierungsenthalpie aufweisen sollte als die C/C-Spaltung des isomeren cis-Oxirans.

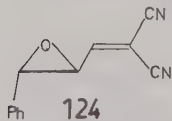
Die Untersuchung von Crawford über die Racemisierungsgeschwindigkeit von 153a und 153b gibt diese Zusammenhänge sehr schön wieder: das trans-Epoxid 153a racemisiert ca. 60 mal schneller als das cis-Isomere 153b²⁵⁾.



Während bei 49a/49b die bimolekulare Reaktion deutlich schneller abläuft als die intramolekulare Cyclisierung der Oxapentadienyldipole, überwiegt bei 59b/60b die Bildung der jeweiligen Dihydrofurane. Dieses abweichende Verhalten der Dicyano-Verbindungen kann zwei Gründe haben: 1) Mehrzentrenreaktionen werden in ihrer Geschwindigkeit von sterischen Faktoren häufig dramatisch beeinflusst¹³⁸). Derartige Effekte sind bei den "trisubstituierten" Carbonyllyliden der Spirooxirane (vgl. 147) sicher eher wirksam als bei den disubstituierten Spezies aus 49a/49b und führen zu einer Begünstigung des 1,5-Ringschlusses. 2) Die effektive Delokalisierung der negativen Ladung durch die beiden Cyanoreste in 147 vermindert einerseits die Ladungsdichte an C-3, erhöht diese jedoch am terminalen C-5-Atom; dadurch wird zwar die 1,3-dipolare Reaktivität des Zwischenproduktes herabgesetzt, die 1,5-Cyclisierung aber erleichtert. Tatsächlich wird auch beim analogen monocyclischen

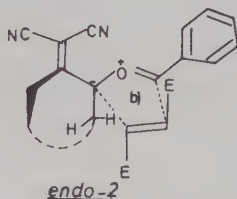
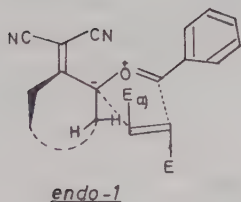


Vinylepoxid 124 eine Bevorzugung der 1,5-Cyclisierung gegenüber der Cycloaddition beobachtet³²⁾.



Bei 1,3-dipolaren Additionen^{139,140)} wie auch bei Diels-Alder-Reaktionen^{122b,141)} findet man eine Favorisierung der endo-Addukte. Sie wird erklärt mit dem Auftreten sekundärer Orbital-Interaktionen¹⁴²⁾. Da bei der Cycloaddition von FDM an die Primärylide aus 59b/60b (vgl. 147a,147b) eine Unterscheidung von exo- oder endo-Produkt nicht möglich ist, sondern vielmehr zwei endo-Produkte entstehen können (z.B. 145a, 145b), erwartet man für die Cycloaddition dieser beiden Oxirane ein Verhältnis der Addukte (145a, 145b bzw. 146a, 146b) von annähernd 1 : 1 (vgl. endo-1 und endo-2). Die aus den experimentellen Befunden (145a (146a) : 145b (146b) = 10 : 1) ableitbare deutliche Bevorzugung der Annäherung a) (endo-1) kann elektronische Ursachen haben und auf wirksameren sekundären Orbitaleffekten beruhen; andererseits ist eine Benachteiligung der Interaktion.b) durch

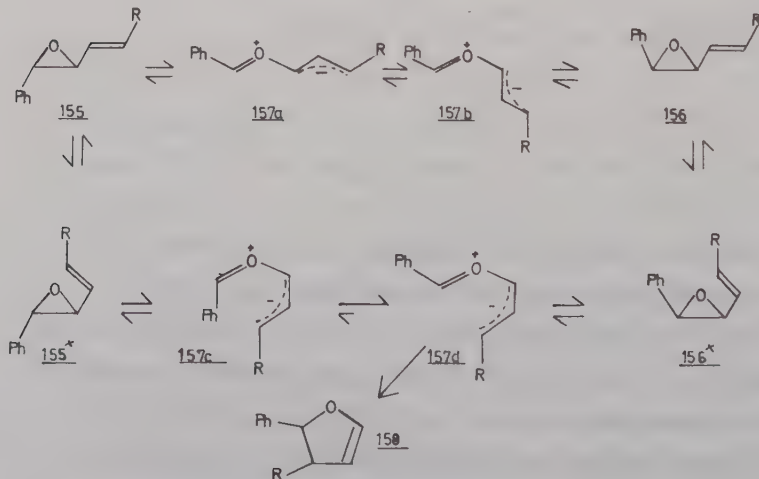
sterische Wechselwirkungen der Methoxycarbonylgruppe und der markierten Methylengruppe des Cycloalkanringes jedoch nicht auszuschließen. So wurde schon mehrfach gefunden, daß die relativ schwachen sekundären Orbitalwechselwirkungen durch ungünstige räumliche Effekte überlagert werden^{140,143,144)}.



Das Ergebnis der Cycloadditionsexperimente und der kinetischen Untersuchungen läßt folgende Aussage zu: Die C/C-Spaltung der Vinyloxirane unter Bildung von Carbonylylid-zwischenstufen erfordert eine deutlich niedrigere Aktivierungs-enthalpie als die Dihydrofuranbildung. Dies belegen die beobachtete Epimerisierung der Epoxide 49a und 49b und deren Addukt-bildung mit ADM; beide Reaktionen finden bei beträchtlich tieferer Temperatur statt als die Ringerweiterung 49a,b → 73. Diese Feststellung wird bestätigt durch die Untersuchungsergebnisse am Grundsystem 24, bei dem für die konrotatorisch

verlaufende C/C-Ringöffnung eine Aktivierungsenthalpie gemessen wurde (sie ergibt sich aus der Racemisierungsgeschwindigkeit von optisch aktivem 24), die um 22 kJ/mol niedriger ist als $\Delta G^\ddagger$ für die Dihydrofuranbildung¹¹⁸).

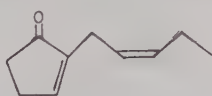
Wahrscheinlich verlaufen die geometrische Isomerisierung und die Ringerweiterung zu Dihydrofuranen über unterschiedliche Carbonyl-ylid-Zwischenstufen. So dürfte die erste Reaktion die Route über die am wenigsten gehinderten Ylide (z.B. 157a und 157b) nehmen, während für die 1,5-Cyclisierung der direkte Weg über die energiereicheren endo-Ylide (z.B. 157c, 157d) plausibel ist; für die letzteren Zwischenstufen kann man eine Benachteiligung um mindestens 17 kJ/mol abschätzen^{25,30}).



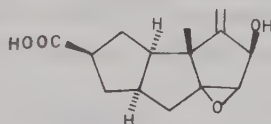
3. Stereochemische Untersuchungen zur Vinylcyclopropan-Cyclopenten-Umlagerung. - Einleitung und Problemstellung

Die Ringerweiterung von Vinylloxiranen entspricht formal der Vinylcyclopropan-Cyclopenten-Umlagerung. Diese Reaktion wurde 1959 erstmals beschrieben und war in der Folgezeit Gegenstand intensiver, vor allem mechanistischer Untersuchungen¹⁴⁷⁾. In neuerer Zeit hat der synthetische Aspekt der Umlagerung deutlich an Interesse gewonnen¹⁴⁸⁾.

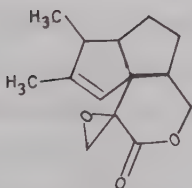
So erfordert die Entdeckung wichtiger Naturstoffe mit Fünfringstrukturelementen wie Prostaglandine^{149a)}, Antibiotika wie die Sesquiterpene Hirsutinsäure und Pentalenolacton^{149b,c)} sowie diverse Duftstoffe, z.B. das cis-Jasmon^{149d,e)} neue Cyclopentensynthesen.



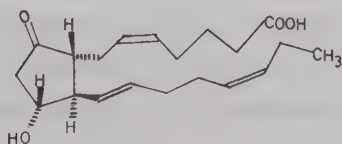
cis-Jasmon



Hirsutinsäure



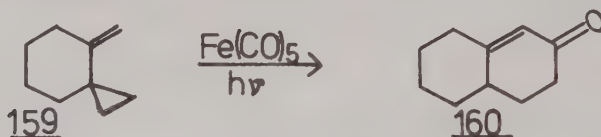
Pentalenolacton



PGF₂

Die Vinylcyclopropan-Cyclopenten-Umlagerung bietet sich als eine Synthesemöglichkeit an; allerdings waren bisherige Bemühungen, die meist recht hohe Aktivierungsenergie durch Katalysatoren herabzusetzen¹⁵⁰⁾, wenig erfolgreich. Abgesehen von Ausnahmefällen, in denen Cyclopentenbildung beobachtet wird^{150c,d)}, isoliert man

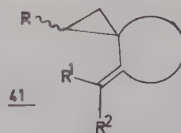
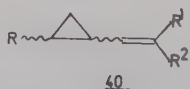
meist Diene¹⁵⁰⁾, hat jedoch auch andere vielversprechende Synthesewege neu gefunden:



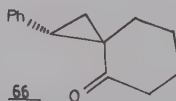
Im Hinblick auf die hohe Stereospezifität der Vinyloxiran-Dihydrofuran-Isomerisierung interessierte uns die Frage nach dem stereochemischen Verlauf der Umlagerung entsprechend substituierter Vinylcyclopropane. Obwohl diese Reaktion - wie schon erwähnt - sehr ausführlich studiert wurde (und noch immer wird), sind Untersuchungen mit Derivaten des Substitutionstyps A, bei dem nach Umwandlung in Cyclopentene (B) eine eindeutige stereochemische Aussage möglich ist, nur in zwei Fällen bekannt^{145,146)}.



Wir haben deshalb einige derartige Verbindungen synthetisiert und deren thermische Reaktivität überprüft. In Anlehnung an die Arbeiten mit Vinyloxirane wurden für diese Untersuchungen Derivate der Struktur 40 und 41 ausgewählt. Den einfachsten Zugang zu Ver-



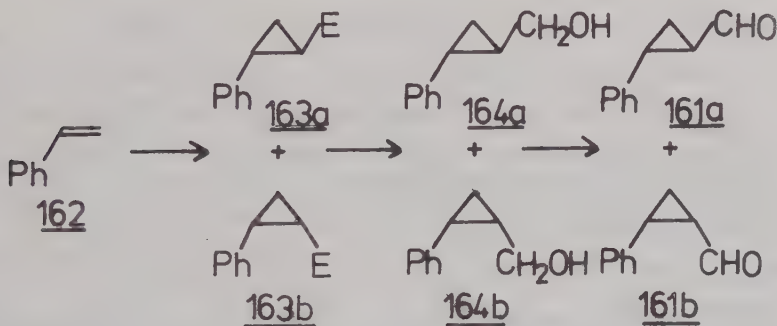
bindungen dieser Art bietet - wie im Fall der Vinyloxirane - die Olefinierung geeigneter Carbonylverbindungen. Wir suchten für diese Umsetzungen neben dem 2-Phenyl-cyclopropan-carbaldehyd 161 das Spirocyclopropylketon 66 aus.



3.1. Synthese der Vinylcyclopropane

3.1.1. Synthese der Cyclopropylcarbonylverbindungen 161 und 66

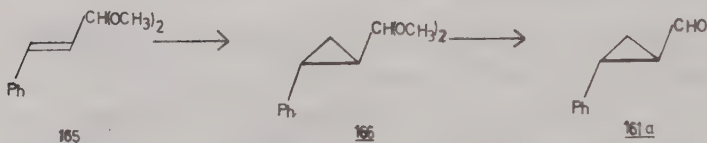
Die trans- und cis-2-Phenyl-cyclopropan-carbaldehyde 161a und 161b lassen sich u.a. durch Bestrahlung von 2-Phenyl-2,3-dihydrofuran erhalten^{97b)}; als präparativ günstiger erschien uns allerdings die Route 162 → 163 → 164 → 161.



So ergibt die Umsetzung von Diazoessigsäure-ethylester mit Styrol (162) ein Gemisch der beiden Ester 163a und 163b im Verhältnis 7 : 3^{151a)}, das durch fraktionierte Kristallisation und Destillation weitgehend aufgetrennt werden kann^{151b)}. Die Reduktion der beiden Ester 163a und 163b mit LiAlH_4 verläuft glatt und liefert die beiden Alkohole 164a und 164b in ca. 70 % Ausbeute^{151c)}. Die Oxidation dieser beiden Verbindungen, die mit MnO_2 bzw. mit CrO_3 /Pyridin in mäßigen Ausbeuten zu den Aldehyden führt^{151d)}, wurde von uns mit Pyridinium-chlorochromat⁷¹⁾ versucht; diese Variante erlaubt die Isolierung von 161a und 161b in jeweils 80 % Ausbeute. Die Übereinstimmung der ^1H -NMR- und IR-Daten mit den Literaturwerten ist gegeben^{97b,151)}.

Für die Darstellung des trans-Aldehyds 161a entwickelten wir einen alternativen Syntheseweg. Nachdem erste Versuche einer direkten Cyclopropanierung des trans-Zimtaldehyds bzw. dessen

Diethylacetals mit $\text{CH}_2\text{I}_2/\text{Zn-AG}$ erfolglos waren¹⁵²⁾, gelang uns schließlich die Überführung des Dimethylacetals 165 in das Cyclopropan 166 mit Diazomethan in Ether bei 0°C nach Zusatz von wenig Pd(II)acetat als Katalysator. Diese Methode ist geläufig zur Cyclo-



propanierung α, β -ungesättigter Ketone¹⁵³⁾. Man isoliert 166 in 51 % Ausbeute (spektroskopische Daten s. Exp. Teil). Aus 166 erhält man 161a quantitativ durch Hydrolyse mit 20 %iger Salzsäure (Ether, Raumtemp., 5 min).

Das Keton 66 wird durch Umsetzung von 51 mit Dimethylmethylen-sulfoniumoxid¹⁵⁴⁾ in 73 % Ausbeute erhalten. Das Produkt fällt aus Ether/Hexan in Form weißer Kristalle an (Schmp. 56°C).

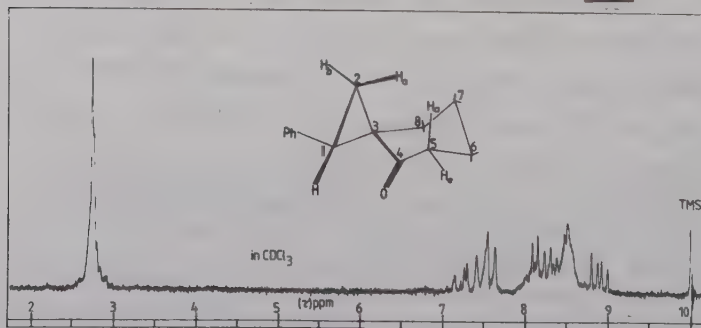
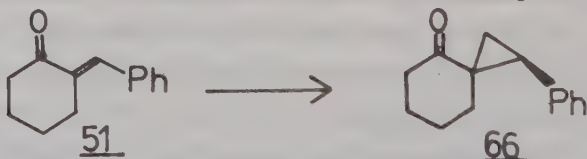


Abb. 47: $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von 66 (60 MHz, CDCl_3)

$\tilde{\nu}$ = 2.55 - 2.9	m, Phenyl	Kopplungen
= 7.28	dd, 1-H	$J_{1,2a} = 9.0,$
= 7.51	m, 5(5')-H	$J_{1,2b} = 7.0,$
= 7.9 - 8.65	m, 6(6',7,7',8,8',2a)-H	$J_{2a,2b} = 4.5 \text{ Hz}$
= 8.90	dd, 2b-H	

Daß es sich bei 66 um das angestrebte Cyclopropylketon handelt, ergibt sich aus dem ^1H -NMR-Spektrum (Abb. 47). Das Signal des benzyllischen Protons 1-H wird aufgrund des entschirmenden Anisotropieeffektes der synständigen C=O-Gruppe bei vergleichsweise tiefem Feld registriert (7.28 τ)⁺). Die Kopplungskonstanten (9.0 Hz bzw. 7.0 Hz) sind typisch für die cis- und trans-Kopplung von Cyclopropylprotonen¹⁵⁵⁾. In dem Doppeldublett bei 8.90 τ , das ein Proton repräsentiert, findet sich die Kopplungsgröße von 7.0 Hz wieder, so daß dieses Signal erwartungsgemäß dem trans-ständigen Kern 2b-H zuzuweisen ist. Der zweite Kopplungswert (4.5 Hz) ist kennzeichnend für die Kopplung geminaler Protonen (2a-H/2b-H).

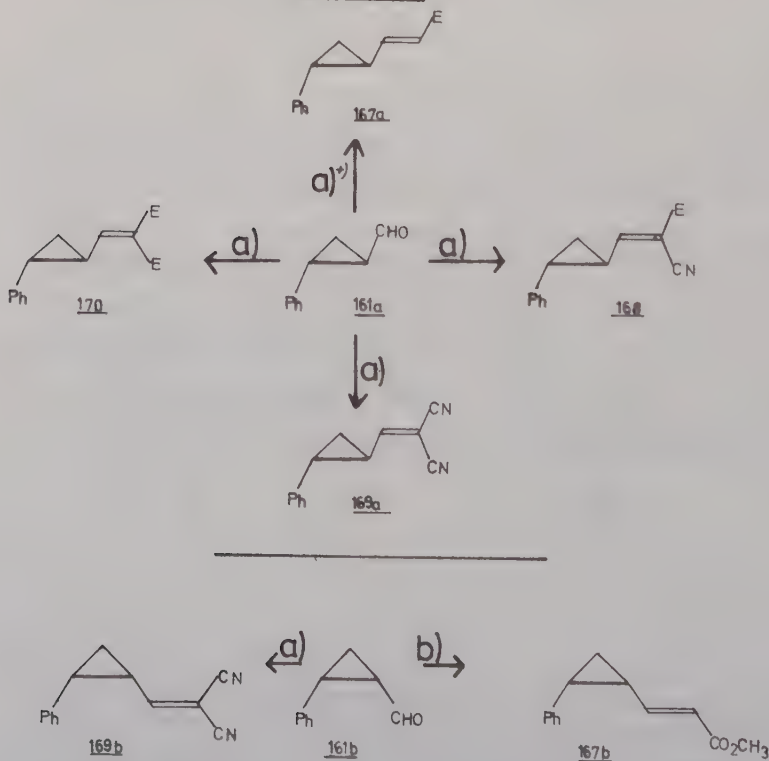
Im IR-Spektrum absorbiert die C=O-Gruppe bei charakteristischer Wellenzahl (1678 cm^{-1}); die korrekte Elementarzusammensetzung wird durch die Elementaranalyse des 2,4-Dinitrophenylhydrazons bestätigt.

+) Diese Zuordnung wird bestätigt durch Versuche mit dem paramagnetischen Verschiebungsreagens Eu(DPM)_3 . Bei Zusatz steigender Mengen dieser Substanz in die NMR-Meßprobe erfahren die Signale bei 7.28 τ (1-H), 7.51 τ (5,5'-H) und das mit dem Multiplett von 7.9 - 8.65 τ registrierte Doppeldublett von 2a-H eine paramagnetische Verschiebung. Das Signal bei 8.90 τ (2b-H) bleibt unbeeinflusst.

3.1.2. Synthese der "linearen" Vinylcyclopropane 167a, 167b, 168, 169a, 169b, 170.

Ausgehend von den Cyclopropylaldehyden 161a und 161b sind die Vinylcyclopropane 167a, 168, 169a, 170 und 167b, 169b zugänglich (Schema 8). Ihre Darstellung erfolgt entweder durch Knoevenagel⁵⁹⁾ oder Wittigreaktion⁶⁰⁾.

Schema 8



a) Knoevenagelreaktion; +) Veresterung der Carbonsäure mit Diazomethan b) Wittigreaktion

So ergibt die Umsetzung von 161a mit äquivalenten Mengen Malonsäure nach einer Stunde Rückfluß in Pyridin und nach Veresterung des Rohproduktes mit Diazomethan den Ester 167a in 65 % Ausbeute. Der entsprechende Ethylester wird durch Wittig-Horner-Olefinierung nur in 40 % Ausbeute erhalten¹⁵⁶⁾. Die Struktur von 167a wird hauptsächlich durch die ^1H -NMR-Daten belegt (s.u.).

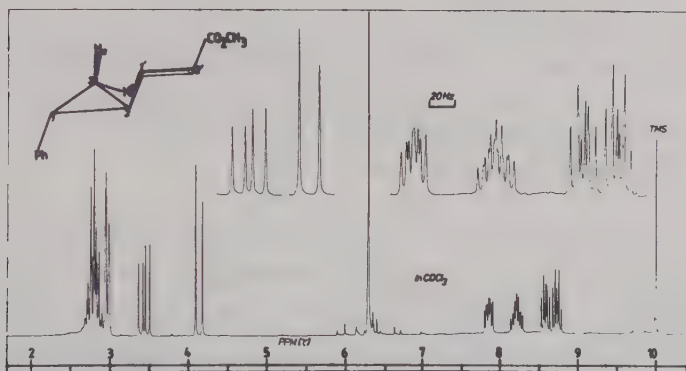


Abb. 48: ^1H -NMR-Spektrum von 167a (CDCl_3 , 180 MHz); ^1H -NMR-Daten siehe Tab. 21.

Das zu 167a isomere cis-Cyclopropan 167b wird, wegen der Gefahr einer cis/trans-Isomerisierung unter den drastischen Bedingungen der Knoevenagel-Reaktion, durch Wittigreaktion mit Carbo-methoxytriphenylphosphoran¹⁵⁷⁾ dargestellt; auch bei der Synthese dieser Substanz, deren Struktur durch die Kernresonanzdaten belegt wird (s.u.), ist die Ausbeute mit 50 % deutlich größer als bei der Darstellung des entsprechenden Ethylesters durch P-O-Olefinierung (26 %)¹⁵⁶⁾.

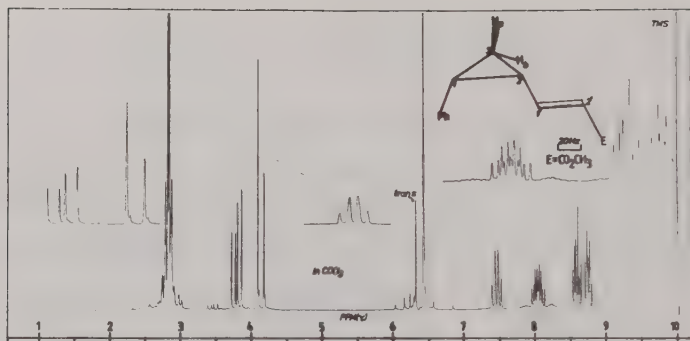


Abb. 49: ^1H -NMR-Spektrum von 167b (CDCl_3 , 180 MHz);

^1H -NMR-Daten siehe Tab. 21.

Die trisubstituierten Derivate 168, 169a, 169b, 170 erhält man durch die Umsetzung der Aldehyde 161a bzw. 161b mit den entsprechenden Methylenverbindungen. Die Synthesen werden bei $0^\circ - 20^\circ \text{C}$ in Chloroform und mit katalytischen Mengen Piperidin durchgeführt; sie führen zu den einzelnen Produkten, deren Struktur durch die ^1H -NMR-Daten belegt wird (s.u.), in guten bis sehr guten Ausbeuten (62 - 91 %).

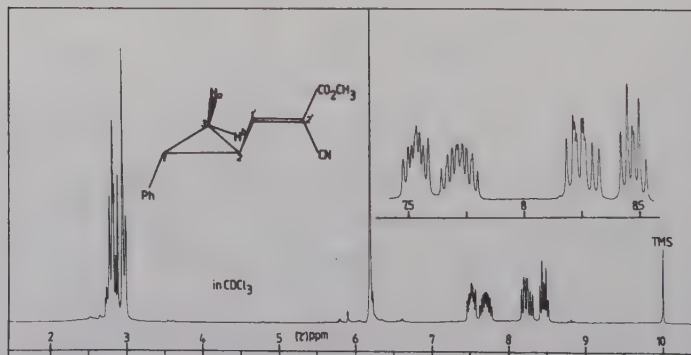


Abb. 50: ^1H -NMR-Spektrum von 168 (CDCl_3 , 180 MHz).

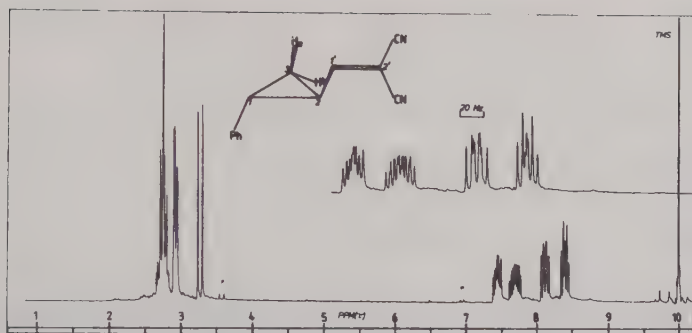


Abb. 51: ^1H -NMR-Spektrum von **169a** (CDCl_3 , 180 MHz).

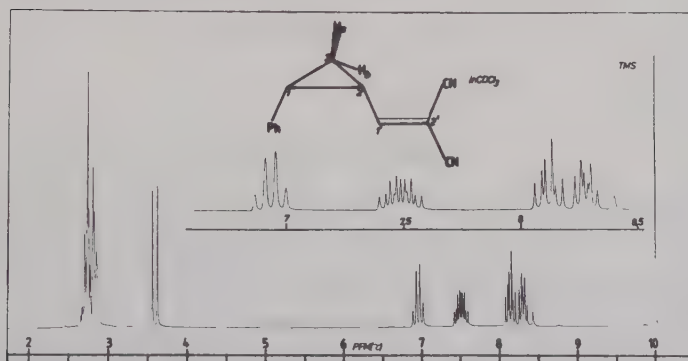


Abb. 52: ^1H -NMR-Spektrum von **169b** (CDCl_3 , 180 MHz).

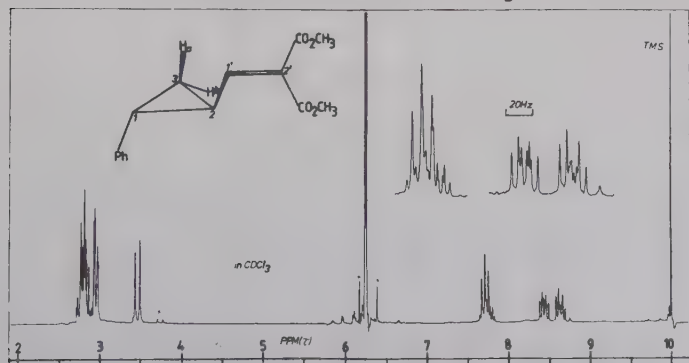


Abb. 53: ^1H -NMR-Spektrum von **170** (CDCl_3 , 180 MHz).

Die ^1H -NMR Daten der Vinylcyclopropane **168**, **169a**, **169b**, **170** sind in

Tab. 21 : ^1H -NMR-Daten der Vinylcyclopropane 167a-167d, 168, 169a, b und 170 (CDCl_3 , 180 MHz, τ (ppm)).

	1 - H	3a-H	3b-H	2-H	1'-H	2'-H	CO_2CH_3	Phenyl	$J_{1,3a}$	$J_{1,3b}$	$J_{1,2}$	$J_{3a,3b}$	$J_{2,3a}$	$J_{2,3b}$	$J_{1',2'}$
<u>167a</u>	7.86	8.73	8.58	8.21	3.45	4.15	6.31	2.65-3.05	9.0	6.0	4.0	5.0	5.5	8.5	10.0
<u>167b</u>	7.46	8.58	8.75	8.05	3.80	4.12	6.43	2.65-3.05	7.8	7.8	7.8	5.3	7.8	5.3	10.0
<u>167c</u>	7.92	8.43-8.86	6.75	4.42	4.30	6.32 ⁺			7.5	5.0	3.5	-	-	-	10.0
<u>167d</u>	7.38	8.43	8.86	6.75	4.64	4.39	6.33 ⁺		7.8	7.8	7.8	-	-	-	11.0
<u>168</u>	7.50	8.45	8.22	7.70	2.9	-	6.20	2.7 - 3.0	9.0	6.5	4.0	5.0	5.0	8.0	11.3
<u>169a</u>	7.43	8.38	8.11	7.68	3.27	-	-	2.63-3.0	8.0	6.0	3.5	4.5	4.5	7.0	10.5
<u>169b</u>	6.95	8.14	8.30	7.50	3.58	-	-	2.6 - 2.9	8.0	8.0	8.0	5.2	8.0	5.0	11.5
<u>170</u>	7.73	8.63	8.45	7.73	3.45	-	6.23 6.25	2.7 - 3.0	9.0	6.3	-	5.3	5.3	8.0	10.5

+) vertauschbar

3.1.2.1. Die Struktur der Vinylcyclopropane 167 - 170;

Diskussion der ^1H -NMR-spektroskopischen Daten.

Die Zusammensetzung und das Molekulargewicht der Vinylcyclopropane ist durch die Elementaranalysen und die Massenspektren belegt. In den IR-spektren der einzelnen Beispiele sind neben den Banden der Carbonyl- und Cyano-Gruppe die Absorptionssignale der Vinyl-C=C-Bindung registriert, die bei den Ester-substituierten Beispielen bei höheren Wellenzahlen absorbieren ($1625\text{-}1645\text{ cm}^{-1}$) und bei den Nitrilderivaten erwartungsgemäß zu niedrigen Frequenzen verschoben werden ($1575\text{-}1610\text{ cm}^{-1}$).

Für die Strukturbestimmung wesentlich sind die ^1H -NMR-Daten (Tab. 21). Folgende Gesichtspunkte sind hierbei von Bedeutung:

- 1) Die Konfiguration an der C=C-Bindung läßt sich bestimmen mit Hilfe der Kopplungskonstanten $J_{1',2'}$.
 - 2) Zur Beschreibung der Geometrie am Dreiring kann die Kopplungskonstante $J_{1,2}$ herangezogen werden.
 - 3) Die Anisotropieeinflüsse des Phenylrestes und der Vinylgruppe auf benachbarte Ringprotonen liefern zusätzliche Informationen über die Konfiguration an C-1 und C-2.
 - 4) Mit Hilfe der Kopplungskonstanten $J_{2,1'}$ ist eine Aussage möglich über die Konformation von Cyclopropanring und Vinylrest.
- Zu 1): Wie aus den Kopplungswerten $J_{1',2'}$ der vier isomeren Vinylcyclopropane 167a - 167d⁺⁾ hervorgeht, sind die C=C-Bindungen in 167a und 167b E-konfiguriert ($J_{1',2'} = 15.5$ bzw. 15.0 Hz) und in 167c bzw. 167d Z-konfiguriert ($J_{1',2'} = 11.3$ bzw. 11.0 Hz)^{62a)}. Die cis-Stellung von Carboxylgruppe und Proton 1'-H in 167a/167b äußert sich zusätzlich in der Absorption dieser Protonen bei vergleichsweise tiefem Magnetfeld (167a,c : $\Delta\tilde{\nu} = 0.97\text{ ppm}$; 167b,d : $\Delta\tilde{\nu} = 0.84\text{ ppm}$).

+) Über den Zugang zu 167c, 167d wird weiter unten berichtet.

Für 168 ist die Konfigurationsbestimmung der C=C-Bindung auf diese Weise nicht möglich. Wir nehmen jedoch gemäß den bisherigen Erfahrungen bei der Knoevenagelreaktion mit Cyaneessigsäureester⁵⁹⁾ für 168 ebenfalls E-Konfiguration an der C/C-Doppelbindung an.

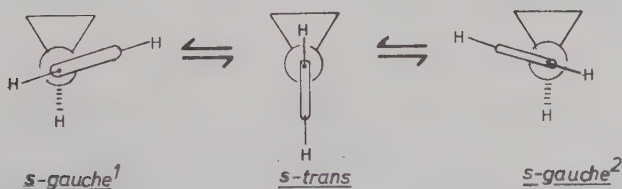
Zu 2) Aufgrund der besonderen Diederwinkelverhältnisse in Dreiringen ist die Kopplung zwischen vicinalen Protonen bei cis-Stellung größer als bei trans-Anordnung^{63,158)} (vgl. 49a,b). Daraus folgt, daß der Cyclopropanring in den Verbindungen 167b, 167d und 169b cis-, in den Substanzen 167a, 167c, 168, 169a und 170 trans-substituiert ist.

Zu 3.) Die aus den Kopplungskonstanten abgeleitete Geometrie am Dreiring in 167 - 170 wird bestätigt durch die zu beobachtenden Anisotropieeinflüsse von Phenylring und C=C-Bindung auf benachbarte Protonen (vgl. Diskussion der ¹H-NMR-Daten von 44a - 44d)⁶²⁾. So registriert man bei 167a bzw. 169a das 2-H Proton - verursacht durch die diamagnetische Anisotropie des Phenylrings - bei um 0.16 bzw. 0.18 ppm höherem Feld als in den isomeren cis-Cyclopropanen 167b/169b. Beim Isomerenpaar 167c/167d wird dieser Einfluß auf 2-H im trans-Isomeren 167c nicht sichtbar (die chemische Verschiebung von 2-H in 167c/167d ist identisch); dies ist vermutlich eine Folge der Nachbarschaft von 2-H und syn-ständiger Carboxylgruppe.

Deutlich ausgeprägt ist die diamagnetische Anisotropie des Phenylrings auf das olefinische Proton 1'-H in den cis-substituierten Cyclopropanen 167b, 167d und 169b; dieses absorbiert im Vergleich zum jeweiligen trans-Isomeren bei um 0.35 ppm (167a,b), 0.22 ppm (167c,d) und 0.31 ppm (169c,d) höherem Feld.

Die Vinylgruppe beeinflusst cis-ständige Protonen in gleicher Weise. So registriert man die benzyllischen 1-H Protonen bei den trans-Verbindungen 167a, 167c, 169a bei einem Magnetfeld, das um ca. 0.5 ppm höher liegt als in den entsprechenden cis-Cyclopropanen 167b, 167d, 169b.

Zu 4) Wie weiter oben erwähnt wurde, hat man für das Vinylcyclopropan 27 eine dreizählige Potentialkurve gefunden⁶⁶⁾. 1978 ergab eine Raman-spektroskopische Arbeit, daß die freie Aktivierungsenthalpie $\Delta G^\ddagger$ für den Übergang trans/gauche 16.41 kJ/mol beträgt ($\Delta G = 5.98$ kJ/mol)^{66f)}.



Mit Hilfe der auf Seite 19 angegebenen Gleichung errechnen sich aus $J_{1,2}$ die Anteile der jeweiligen s-trans-Rotameren der uns zur Verfügung stehenden Cyclopropane zu ca. 90 % (167a-167c, 169a, 170) bzw. 100 % (167d, 168, 169b) (vgl. Tab. 22)⁺).

⁺) H.Günther bestimmte an Modells-substanzen die Kopplungskonstanten $J_{1,2}$, für die einzelnen Rotameren zu: s-trans = 11.1 Hz, s-cis = 7.5 Hz, gauche = 2.0 Hz^{66d)}. Die Kopplungskonstante im Stammkörper 27 beträgt 8.4 Hz (70 % s-trans)^{66a,c)}.

Tab. 22: s-trans-Rotameren-Anteil p (%) im Rotamerengleichgewicht der Vinylcyclopropane 27, 167 -170, 171 und 172, errechnet aus $J_{1,2}$ ^{a)}.

Cyclopropan p(%) ^{Lit)}	Cyclopropan p(%) ^{b)}	Cyclopropan p(%) ^{b)}
 <u>171</u> 50	 <u>167a</u> 90	 <u>170</u> 90
 <u>27</u> 70	 <u>167b</u> 90	 <u>167d</u> 100
 <u>172</u> 80	 <u>167c</u> 90	 <u>168</u> 100
 —	 <u>169b</u> 90	 <u>169b</u> 100

a) siehe Gleichung in der Fußnote S. 19 ; b) diese Arbeit.

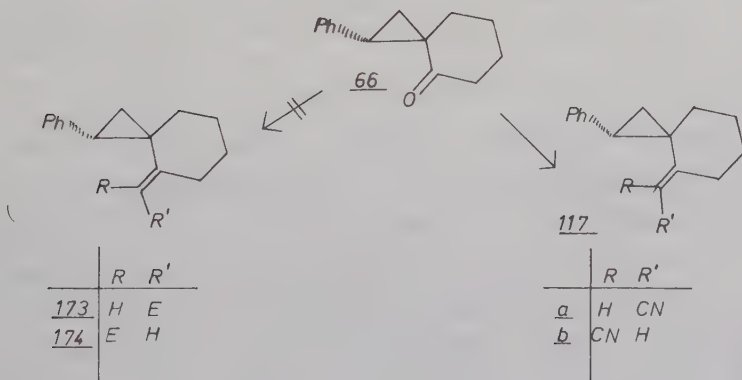
Der Anteil an den beiden gauche-Rotameren ist also vergleichsweise niedrig.

Sterische Gründe spielen offenbar eine untergeordnete Rolle (vgl. 167a - 167c) und werden erst bei sehr ungünstigen geometrischen Bedingungen wirksam (vgl. 167d). Von größerem Einfluß auf das Rotamerengleichgewicht scheinen die elektronischen Verhältnisse im Molekül zu sein, da, wie ein Vergleich der Reihe 171, 27, 172, (167a - 167c, 169a, 170), (168, 169b) zeigt, die s-trans-Form mit zunehmender Polarisierung der C=C-Bindung an

Bedeutung gewinnt^{159,160,161)}. Offenbar führt die partiell positive Ladung am zum Dreiring α -ständigen C-Atom zu einer Favorisierung der bisektierten Konformation¹⁶²⁾, die die geometrische Voraussetzung darstellt für eine wirkungsvolle Konjugation zwischen dem Cyclopropanring und der C=C-Bindung¹⁶³⁾.

3.1.3. Versuche zur Darstellung der Vinyl-spiro-cyclopropane 117a,b, 173, 174

Die geeignete Reaktion zur Darstellung der Olefine 117, 173/174 aus dem Keton 66 sollte die auch zur Synthese der Vinyloxirane eingesetzte Horner-Wittig-Reaktion sein⁶⁰⁾. Überraschenderweise sind aber die Versuche erfolglos, 66 mit Trimethylphosphonoacetat



in 173 und 174 zu überführen. Auch wenn mit einem großen Überschuß an Wittigreagens (3fach molare Menge) gearbeitet wird, kann selbst nach langen Reaktionszeiten (24 h) keine Produktbildung nachgewiesen werden (DC; ¹H-NMR).

66 zeigt somit ein gänzlich anderes Reaktionsverhalten als das ihm analoge Epoxiketon 54 bzw. als Cyclohexanon¹⁶⁴⁾, die beide die entsprechende Reaktion in guten Ausbeuten eingehen. Mit Cyanmethanphosphonsäure-diethylester dagegen läßt sich 66 problemlos in die Olefine 117a/117b überführen (Reaktionsdauer: 2 h; Ausbeute: 82 %). Als Reaktionsprodukt fällt ein Gemisch der beiden Olefine 117a/117b im Verhältnis 45 : 55 an, das bisher weder chromatographisch noch durch Kristallisation aufgetrennt werden konnte.

Zur Isolierung von 117a kann jedoch die von uns beobachtete unterschiedliche Reaktivität von 117a/117b gegenüber 20 %iger alkoholischer Natriumhydroxidlösung benützt werden. So erhält man - nach 6-stündigem Rückfluß einer entsprechenden Lösung des Isomerengemisches - durch Extraktion der alkalischen Lösung 117a zu 95 % isomerenrein in 15 % Ausbeute. Die Substanz wird aus Ether/Hexan kristallin erhalten werden und schmilzt bei 35-37° C.

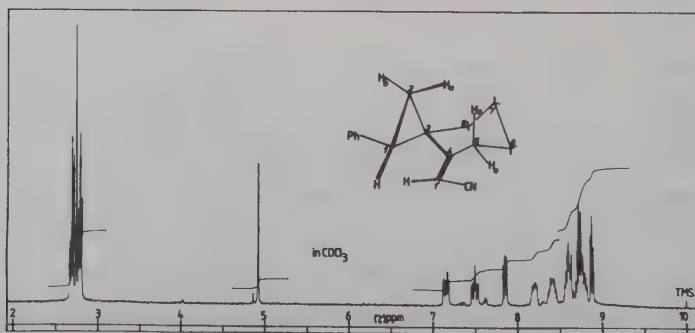


Abb. 54: ¹H-NMR-Spektrum von 117a (360 MHz, in CDCl₃).

$\tau = 2.46 - 2.86$	m, Phenyl	Kopplungen:
= 4.93	d, 1'-H	$J_{1,2a} = 8.5$; $J_{1,2b} = 6.5$;
= 7.16	dt, 5e-H	$J_{2a,2b} = 5.5$; $J_{5a,5e} = 14.0$;
= 7.51	dddd, 5a-H	$J_{5a,6a} = 10.5$; $J_{5a,6e} = 4.5$;
= 7.86	dd, 1-H	$J_{5a,1'} = 1.0$;
= 8.21	m, 6e-H ⁺	$J_{5e,6a} = J_{5e,6e} = 5.0$ Hz.
= 8.42	m, 6a-H ⁺	
= 8.61	m, 7a(7e)-H ⁺⁺	
= 8.75	m, 2a-H, 8a(8e)-H ⁺⁺	
= 8.89	dd, 2b-H	

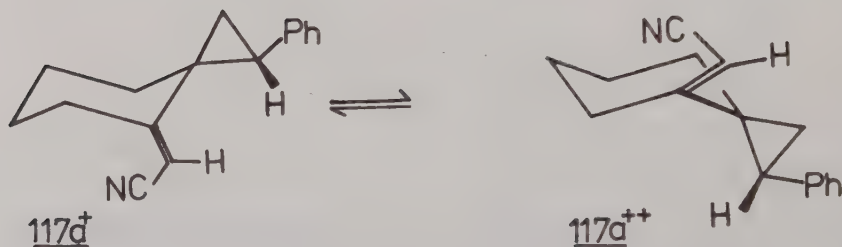
+) , ++): vertauschbar.

Die Elementaranalyse ist mit der angenommenen Summenformel im Einklang. Im IR-Spektrum wird die Absorption der CN-Gruppe bei 2210 cm^{-1} und die C=C-Valenzschwingung bei 1615 cm^{-1} registriert. Entscheidend für die Strukturbestimmung ist jedoch das ¹H-NMR-Spektrum (Abb. 54), wobei besonders die Konfiguration an C-1' interessiert.

Die trans-Stellung der CN-Gruppe bezüglich des Cyclopropanrings ergibt sich aus der Beobachtung, daß das benzyllische Proton 1-H bei hohem Magnetfeld ($\tau = 7.86$ ppm) absorbiert sowohl im Vergleich zu 66 (1-H : $\tau = 7.28$) als auch im Vergleich zur Absorption von 1-H im zweiten Isomeren 117b, die dem Gemischspektrum entnommen werden kann ($\tau = 7.40$ ppm).

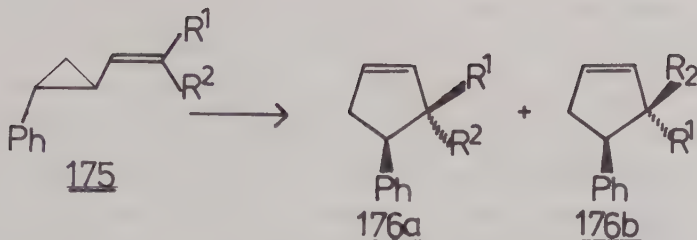
Die Signalzuordnung für die Protonen an C-2 ist im Einklang sowohl mit der erwarteten chemischen Verschiebung (Einfluß der Phenylgruppe) als auch mit den erwarteten Kopplungskonstanten ($J_{1,2a} > J_{2a,2b} \sim J_{1,2b}$). Eine Aussage darüber, welche der beiden möglichen Konformationen (117a⁺ bzw. 117a⁺⁺)

bevorzugt ist, kann mit den vorliegenden Daten nicht gemacht werden.



3.2. Thermolyse der Vinylcyclopropane

Die von uns synthetisierten Vinylcyclopropane 167 - 170 und 117 unterscheiden sich - abgesehen davon, daß sie entweder vom linear-monocyclischen (40) oder dem Spiro-cyclopropan (41) Typ sind - im Substitutionsgrad des terminalen Vinyl-C-Atoms. So stehen uns mit den Cyclopropanen 167a, 167b und 168 Verbindungen (Typ 175) zur Verfügung, die eine Untersuchung des stereochemischen Verlaufs der Vinylcyclopropan/Cyclopenten-Umlagerung erlauben, da eine Verknüpfung der substituierten Enden zu Cyclopenten des Typs 176 führt, in denen die C-Atome der neuen Bindung chiral sind und mithin eine konfigurative Differenzierung der Produkte ermöglichen.



Die trisubstituierten Derivate 169a, 169b und 170, die an der terminalen Position der Vinylgruppe zwei gleichartige Substituenten tragen, sollten eine Antwort auf die Frage geben können, inwieweit der Substitutionsgrad dieses C-Atoms das Reaktionsverhalten des Vinylcyclopropansystems beeinflusst.

Die Spirocyclopropane 117a/117b sind wiederum vom Typ 175. Bei diesen Verbindungen interessiert, ob die geometrische Fixierung der Vinylcyclopropaneinheit gravierende Auswirkungen auf den stereochemischen Reaktionsverlauf hat.

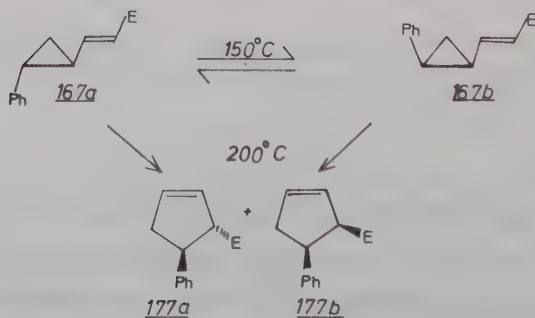
Die Thermolysen wurden entweder in gut gereinigten Lösungsmitteln (Hexachlorbutadien, Brombenzol u.a.) oder unter den schon weiter oben beschriebenen Bedingungen der Kurzzeithermolyse durchgeführt.

3.2.1. Thermolyse der Monoester 167a, 167b, 168.

Der trans-Ester 167a ist in Lösung (D₅-Brombenzol) bis ca. 140°C stabil und isomerisiert oberhalb 150°C langsam zum cis-Cyclopropan 167b. Bei 155°C besteht das Gleichgewichtsgemisch, das über Stunden konstant bleibt, zu 88 % aus 167a und zu 12 % aus 167b ($K = 7.3$; $\Delta G(155^\circ\text{C}) = 7.1 \text{ kJ/mol}$). Es läßt sich sowohl von 167a (in ca. 30 h) als auch von 167b (in ca. 4 h) ausgehend einstellen. Erhöht man die Temperatur auf 200°C, so beobachtet man im ¹H-NMR-Spektrum neue Signale, die den Cyclopenten 177a

und 177b zugeordnet werden können. Die Umsetzung von 167a/167b zu 177a/177b ist jedoch relativ langsam und bei 220°C nach 12 h erst zu etwa 60 % erfolgt. Da eine unterschiedliche Stabilität der Produkte 177a,b nicht ausgeschlossen werden kann und somit - bei so langen Reaktionszeiten - die Gefahr der Verfälschung der Produktverhältnisse besteht, ist es günstiger, zur Isolierung von 177a/177b die Kurzzeiththermolyse anzuwenden.

Unter diesen Bedingungen (Benzol, 320 - 400°C) erhält man in einem präparativen Ansatz (3 mmol 167a; 330°C) ein Produktgemisch, das im wesentlichen aus zwei Komponenten besteht. Dieses wird im Kugelrohr destillativ vorgereinigt (110°C/0.01 Torr) und anschließend chromatographisch aufgetrennt. Man isoliert die zwei Produkte 177a/177b, denen aufgrund ihrer spektroskopischen Eigenschaften die angegebene Cyclopentenstruktur zukommt, im Verhältnis 60 : 40 in 65 % Ausbeute. Erhöht man die Temperatur auf



400°C, dann nimmt der Anteil des trans-Cyclopentens 177a geringfügig zu (Tab. 23). Interessanterweise erhält man bei der Pyrolyse des cis-Cyclopropanes 167b das gleiche Produktgemisch wie aus dem trans-Isomeren (Tab. 23).

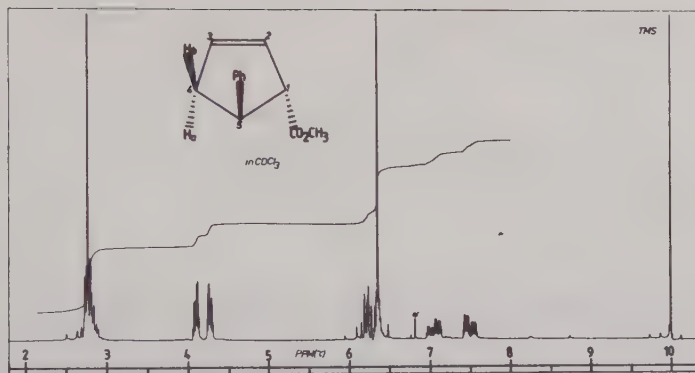


Abb. 55: ^1H -NMR Spektrum von 177a (180 MHz, CDCl_3); Daten: Tab. 24.

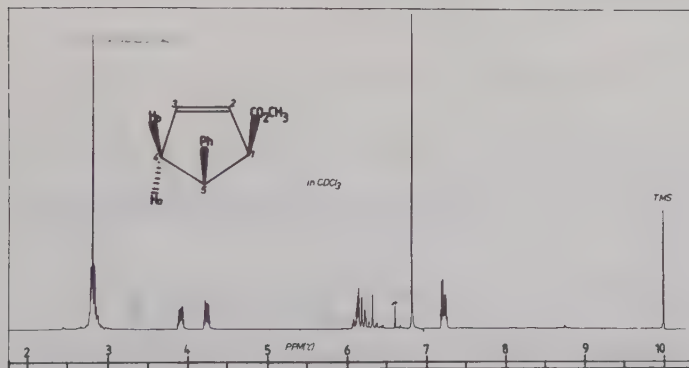


Abb. 56: ^1H -NMR-Spektrum von 177b (180 MHz, CDCl_3); Daten: Tab. 24.

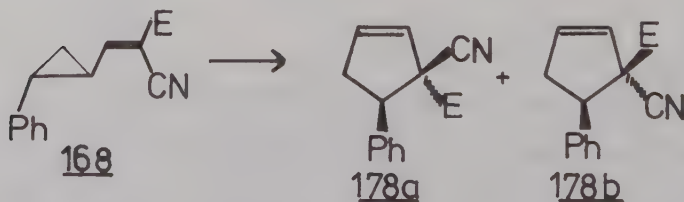
Das trisubstituierte Vinylcyclopropan 168 wurde nur im dynamischen System untersucht. Unter diesen Bedingungen bekommt man bei 350°C und 390°C , bei jeweils 100 % Umsatz, ein Produktgemisch gleicher Zusammensetzung. Dieses besteht aus zwei Hauptkomponenten, denen aufgrund der spektroskopischen Befunde(s.u.) die Strukturen 178a und 178b zuzuordnen sind. Ihr Verhältnis,

Tab. 23: Thermolysen von 167a/167b unter Kurzzeitbedingungen
(320 - 400° C)^{a)}.

Edukt	Temp. ° C	Anteil (%) ^{b)}	
		<u>177a</u>	<u>177b</u>
<u>167a</u>	320/330	60	40
<u>167a</u>	350	59	41
<u>167a</u>	400	64	36 ^{c)}
<u>167b</u>	320/330	60	40

- a) Ergebnisse sind Mittelwerte von je 3 unter gleichen Bedingungen durchgeführten Thermolysen;
 b) Der Umsatz beträgt jeweils 100 %;
 c) Das Ergebnis ist reproduzierbar und nicht auf eine Zersetzung von 177 zurückzuführen. Dies zeigen Kontrollexperimente.

das ¹H-NMR-spektroskopisch bestimmt wird, beträgt jeweils
178a : 178b = 54 : 46. In einem präparativen Ansatz werden die



beiden Cyclopentene 178a/178b chromatographisch als Gemisch isoliert (Ausbeute: 54 %). Eine Trennung der beiden Komponenten ist trotz vielfältiger Bemühungen bisher nicht gelungen.

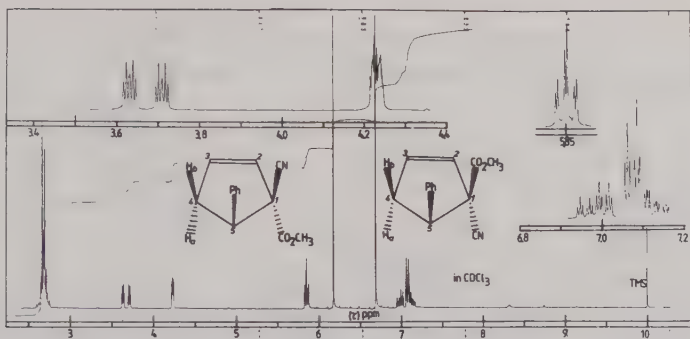


Abb. 57: ^1H -NMR-Spektrum von 178a/178b (360 MHz, CDCl_3); Daten:Tab.24

3.2.2. Thermolyse der trisubstituierten Vinylcyclopropane

169a, 169b, 170.

Wie die Thermolyse des trisubstituierten Vinylcyclopropane 168 gezeigt hat, gehen auch diese Systeme die Ringerweiterung zu Cyclopenten in guten Ausbeuten ein. Mit 169a/169b und 170 stehen weitere Beispiele dieses Substitutionstyps zur Verfügung. In der Reihe dieser Verbindungen verdient die Frage, ob die Größe des zur Cyclopropylgruppe cis-ständigen Substituenten das Reaktionsverhalten beeinflusst, besonderes Augenmerk.

Das Dinitril 169a ist in Lösung (D_5 -Brombenzol, Hexachlorbutadien) unterhalb 140°C relativ stabil, wandelt sich jedoch bei dieser Temperatur langsam in sein cis-Isomeres 169b um. Bei 155°C ergibt sich ausgehend sowohl von 169a (nach ca. 24 h) als auch von 169b (nach ca. 6 h) ein Gleichgewichtsgemisch 169a/169b im Verhältnis 65 : 35 ($K = 1.85$; $\Delta G(155^\circ\text{C}) = 2.2 \text{ kJ/mol}$), das bei weiterem Erhitzen unverändert bleibt. Erhöht man die Temperatur auf 200°C , so beobachtet man die Bildung eines neuen Produktes, dem aufgrund seiner spektroskopischen Daten (s.u.) die Struktur des Cyclopentens 179 zugewiesen werden muß. Bei 200°C beträgt die Halbwertszeit für die Umwandlung 169a/169b $\rightarrow$ 179

ca. 4.5 h. Zur präparativen Darstellung von 179 wird wiederum das Verfahren der Kurzzeithermolyse (s.u.) angewandt.

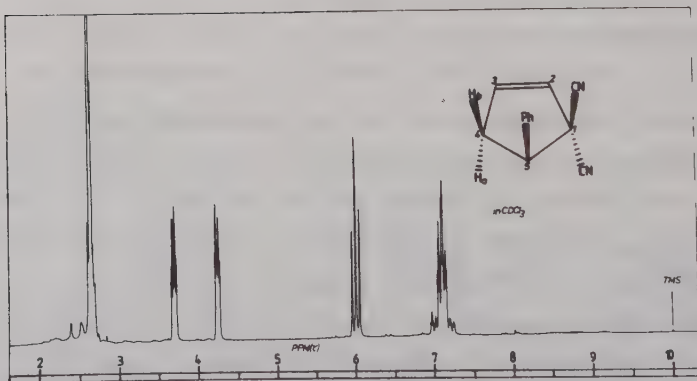
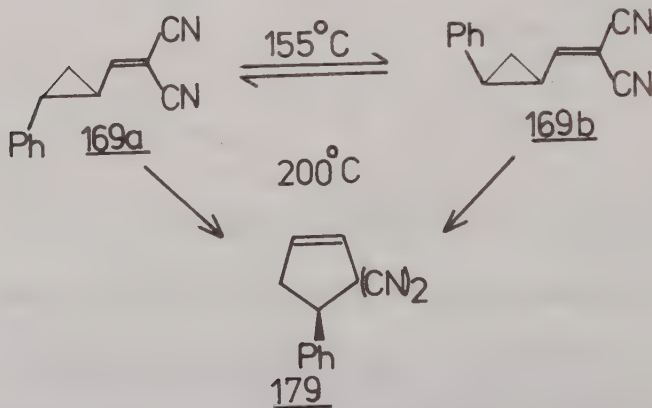
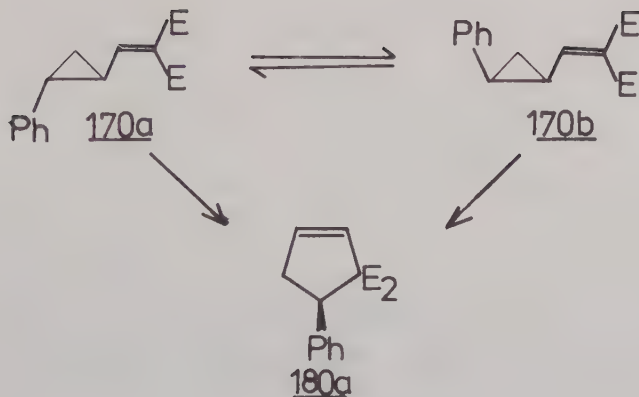


Abb. 58: ^1H -NMR-Spektrum von 179 (180 MHz, CDCl_3); Daten: Tab. 24.

Beim Diester 170 beobachtet man im gleichen Temperaturbereich wie bei 167a/167b bzw. 169a/169b geometrische Isomerisierung (155°C : 170a/170b = 82 : 18; $K = 4.55$; $\Delta G(155^{\circ}\text{C}) = 5.4 \text{ kJ/mol}$). Das Gleichgewicht, das sich nach 13 h eingestellt hat, bleibt über den weiteren Beobachtungszeitraum (30 h) konstant.



Erhöht man die Temperatur auf 200°C , so erhält man im ^1H -NMR-Spektrum des Pyrolysates Hinweise auf die Bildung des Cyclopentens 180; jedoch werden die Spektren der Pyrolysenprobe mit zunehmendem Erhitzen unübersichtlicher; alles deutet darauf hin, daß die Pyrolyse mit starker Polymerisation verbunden ist. Es wurde deshalb versucht, 180 durch Kurzzeitthermolyse zu erhalten.

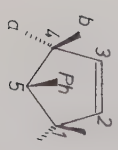
Zur Darstellung von 179 wird eine 1-2%ige benzolische Lösung von 169a bei 300°C durch das Pyrolyserohr getropft. Bei dieser Temperatur setzt sich das Dinitril vollständig um. Durch chromatographische Reinigung isoliert man 179 als gelbliches Öl, das sich aus Methanol kristallisieren läßt (Schmp.: 46°C) (Ausb. 37,5%).

170a lagert sich erst bei deutlich höherer Temperatur vollständig in ein neues Produkt um. So liegt bei 300°C der Umsatz einer 1%igen Lösung (Benzol) von 170a bei ca. 60 % und erst bei 360°C ist das Vinylcyclopropan vollständig umgesetzt. Das Pyrolysat wird chromatographisch oder destillativ (im Kugelrohr) gereinigt (Sdp.: 110°C bei 0.05 Torr). Dem in einer Ausbeute von 60 % isolierten öligen Produkt ist aufgrund der spektroskopischen Befunde (s.u.) die Struktur des Cyclopentens 180 zuzuweisen.

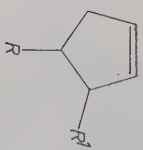
Tab. 24: $^1\text{H-NMR}$ -Daten der Cyclopentene^{a)} 177a, 177b, 178a, 178b, 179, 180, 181^{b)}, 182^{b)}
(τ' (ppm); J (Hz)).

Substanz	3-H	2-H	1-H	R ₁	5-H	4a-H	4b-H	Ph	J _{2,3}	J _{1,3}	J _{3,4a/4b}	J _{1,2}	J _{2,4a/4b}	J _{4a,4b}	J _{4a,5}
<u>177a</u>	4.20	4.12	6.08-6.38	6.38	6.08-6.38	7.06	7.49	2.7-2.9	6.0	2.0	2.0	2.2	2.2	17.0	9.0
<u>177b</u>	4.22	3.91	6.06-6.39	6.82	6.06-6.39	7.22	7.22	2.75-2.9	5.8	2.0	2.0	2.2	2.2	-	-
<u>178b</u>	4.23	3.63	-	6.68	5.95	7.07	7.07	2.6-2.75	5.5	-	2.5	-	2.5	-	8
<u>178a</u>	4.23	3.71	-	6.17	5.95	6.98	7.12	2.6-2.75	5.5	-	2.5	-	2.5	17.0	8
<u>180</u>	4.16	3.83	-	6.27 6.86	5.64	7.00	7.29	2.65-2.90	5.7	-	2.25	-	2.5	17.2	8.5
<u>179</u>	4.25	3.70	-	-	6.00	7.11	7.11	2.55-2.75	5.5	-	-	-	2.5	-	8.5
<u>181^{b)}</u>	4.28	4.28	7.0-7.8	-	6.58	7.0	-7.8	2.80	-	-	-	-	-	-	-
<u>182^{b)}</u>	4.3	4.3	6.55	?	7.4	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-

a) Der Cyclopentenring hat folgende Numerierung



b)



	<u>181</u>	<u>182</u>	R	R'	Lit.
	C ₆ H ₅	H	H	H	120
			CO ₂ CH ₃		165

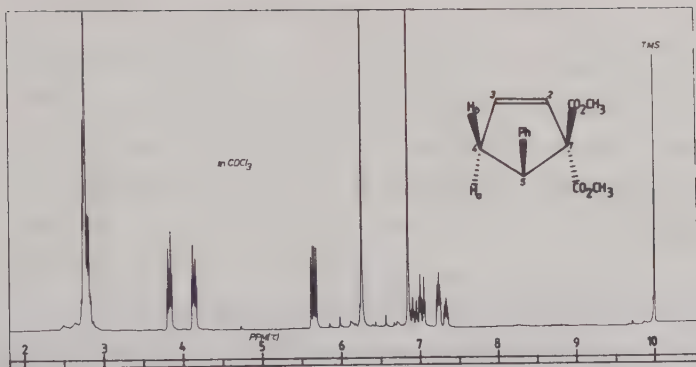


Abb. 59: ^1H -NMR-Spektrum von 180 (180 MHz, CDCl_3); Daten: Tab. 24

3.2.3. Spektroskopische Daten und Struktur der Umlagerungs- produkte 177a,b, 178a, 178b, 179, 180.

Die Elementaranalysen und die Massenspektren der Produkte 177 - 180 belegen, daß es sich bei diesen Verbindungen um Isomere der jeweiligen Edukte handelt. Die Vermutung, diese Substanzen seien Cyclopentenderivate, wird unterstützt durch die Absorptionsbanden der $\text{C}=\text{C}$ -Valenzschwingung in den IR-Spektren, die mit Wellenzahlen zwischen 1590 cm^{-1} bis 1610 cm^{-1} in dem für Cyclopenten- C/C -Doppelbindungen typischen Absorptionsbereich registriert werden¹⁶⁶⁾.

Zur Strukturbestimmung wesentlich sind die ^1H -NMR-Spektren (Abb. 55 - Abb. 59; Tab. 24). Ihre große Ähnlichkeit untereinander kann als erster Hinweis auf das Vorliegen eines gleichartigen Grundgerüstes gelten. Von den Signalen zwischen 4.16 - 4.25 τ und 3.70 - 4.12 τ , die auf die Absorption je eines olefinischen Protons zurückgehen, müssen - bei Berücksichtigung des Einflusses der Substituenten an C-1 (vgl. 178a,b, 179, 180) - die bei tieferem Feld registrierten Absorptionen den Protonen 2-H zugeordnet werden. Die Kerne am C-3-Atom werden also bei nur

wenig tieferem Magnetfeld registriert ($4.16 - 4.25\tau$) als die olefinischen Protonen im 4-Phenyl-cyclopenten 181 ($\tau = 4.28$ ppm). Die olefinischen Protonen 2-H und 3-H koppeln untereinander mit $5.5 - 6.0$ Hz. Diese Werte sind für die Protonen an trigonalen C-Atomen in Cyclopenten ebensov typisch wie die Kopplung der Protonen 4a(4b)-H ($\tau = 6.98 - 7.49$ ppm; 181 : $\tau = 7.0 - 7.8$ ppm) mit $J = 17.0 - 17.2$ Hz für geminale Kerne⁹⁰). Die Signale in den Bereichen $\tau = 5.64 - 6.39$ ppm, $\tau = 6.06 - 6.39$ ppm(177a,b) und $\tau = 6.98 - 7.49$ ppm lassen sich nach Intensität, Lage und Kopplungsverhalten - unter Berücksichtigung des jeweiligen Substitutionsmusters - den Protonen 5-H, 1-H(177a,b) und 4a(4b)-H zuordnen.

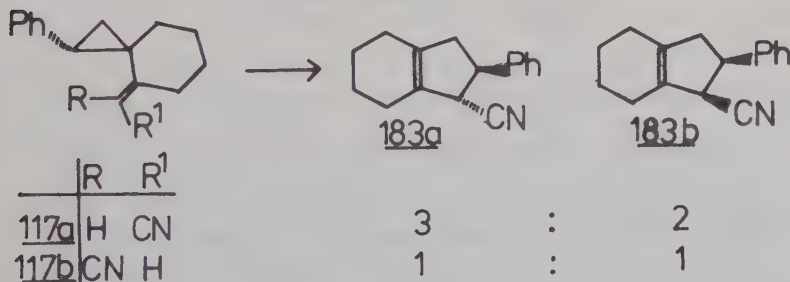
Die Stellung der Substituenten an den benachbarten chiralen C-Atomen 1 und 5 in 177a/177b und 178a/178b kann bestimmt werden mit Hilfe der chemischen Verschiebung der Protonen der Estergruppen. So ist für diese Signale - wie bei den Dihydrofuranen 76e,f und 77e,f - dann eine Verschiebung zu hohem Feld zu erwarten, wenn sie - bei cis-Stellung zur benachbarten Phenylgruppe - in den diamagnetischen Anisotropie-bereich des aromatischen Kerns gelangen (vgl. 180 : $\Delta\tau(\text{OCH}_3) = 0.59$ ppm). Dieses Kriterium ist erfüllt für 177b und 178b; d.h. in diesen Substanzen sind C-1/ C-5 cis- in 177a/178a trans-konfiguriert (bezogen auf Phenylrest und Estergruppe) (177a,b : $\Delta\tau(\text{OCH}_3) = 0.44$ ppm; 178a,b : $\Delta\tau(\text{OCH}_3) = 0.51$ ppm).

3.2.4. Thermolyse der Vinyl-spirocyclopropane 117a, 117b.

Die Vinylcyclopropan/Cyclopenten-Umlagerung verläuft beim monocyclischen Isomerenpaar 167a/167b sehr unspezifisch und ergibt für beide Verbindungen das identische Cyclopentengemisch(177a,b).

Da sich bei der Untersuchung der Vinyloxirane gezeigt hatte, daß die Stereospezifität der Umlagerung bei den Spiro-systemen (vgl. 59c,d) merklich größer ist als bei den vergleichbaren linearen Oxiranen 44a/44b, stellt sich in diesem Zusammenhang die Frage, ob die Spirostruktur an sich die Stereospezifität erhöht. Ein erster Versuch zur Klärung dieser Frage sollte mit der Pyrolyse von 117a/117b unternommen werden.

117a und 117b (dieses konnte nur als Gemisch eingesetzt werden) ergeben unter den Bedingungen der Kurzzeiththermolyse bei 365° C ein Produktgemisch (Umsatz:100 %), dessen chromatographische Auftrennung die Isolierung zweier Produkte (183a,183b) erlaubt (Ausbeute: 44 %). Das Produktverhältnis 183a : 183b beträgt bei der Thermolyse des trans-Cyclopropane 117a 3 : 2 und bei der Pyrolyse des cis-Isomeren 117b 1 : 1.



Aus den Massenspektren von 183a und 183b geht hervor, daß es sich bei diesen Verbindungen um Isomere der Edukte 117a,b handelt. Die in den IR-Spektren - neben den Banden der Cyanogruppe - registrierte Absorptionsbande der C = C-Bindung bei 1600 cm⁻¹ ist typisch für Cyclopentenderivate¹⁶⁶). Die Vermutung, daß es sich bei 183a,b um Hexahydroindene der angegebenen Struktur handelt, wird bestätigt durch die ¹H-NMR-Daten dieser Verbindungen (siehe Abb. 60 und 61).

Die bei $\tau = 6.30$ ppm (183a) bzw. $\tau = 6.29$ ppm (183b) auf-
gezeichneten Signale sind aufgrund ihrer chemischen Verschiebung
(vgl. 5-H in 177a,b) und der für 183a beobachteten Kopplungs-
konstanten den benzyllischen Protonen 2-H zuzuordnen. Die Kerne
an C-1 werden wegen ihrer vielfältigen Möglichkeiten zu Homo-

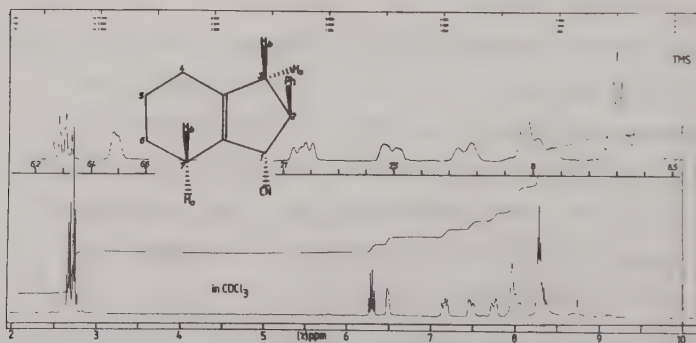


Abb. 60: ^1H -NMR-Spektrum von 183a (360 MHz, CDCl_3)

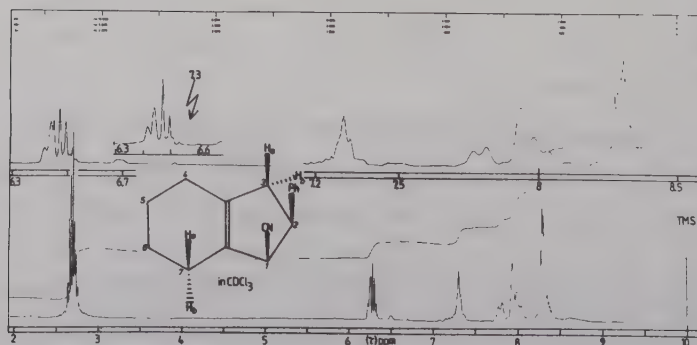


Abb. 61: ^1H -NMR-Spektrum von 183b (360 MHz, CDCl_3).

<u>183a</u> $\tau = 2.62 - 2.80$	m, Phenyl	Kopplungen:
= 6.30	ddd, 2-H	$J_{1,2} = J_{2,3a} = 7.0$
= 6.50	m, 1-H	$J_{2,3b} = 9.0, J_{3a,3b} = 16.0$
= 7.17	m, 3a-H	$J_{7a,7b} = 17.0 \text{ Hz.}$
= 7.49	m, 3b-H	
= 7.75	m, 7a-H	
= 7.99	m, 4a (4b,7b)-H	
= 8.29	m, 5a (5b,6a,6b)-H	

<u>183b</u> $\tau = 2.60 - 2.80$	m, Phenyl
= 6.24	m, 1-H
= 6.29	m, 2-H
= 7.30	m, 3a (3b)-H
= 7.79	m, 7a-H
= 7.97	m, 7b (4a,4b)-H
= 8.30	m, 5a (5b,6a,6b)-H

allylkopplungen als Multipllett wahrgenommen. Daß das Proton 1-H in 183a bei etwas höherem Feld absorbiert ($\Delta\tau = 0.26 \text{ ppm}$), ist zurückzuführen auf die diamagnetische Anisotropie des cis-vicinalen Phenylrings in 183a.

Die geminalen Protonen 3a-H/3b-H werden beim cis-Produkt 183b als Multipllett bei $\tau = 7.30 \text{ ppm}$ registriert, haben jedoch im trans-System 183a unterschiedliche chemische Verschiebung ($\Delta\tau = 0.32 \text{ ppm}$). Dieser Effekt, der entsprechend auch beim Ester 177a beobachtet wird ($\Delta\tau = 0.43 \text{ ppm}$), hat seine Ursache in den Anisotropieeinflüssen von Phenylring und Cyanogruppe. Von den Protonen des Cyclohexanrings ist erwähnenswert, daß von den allylständigen Kernen jeweils einer (183a : 7a-H;

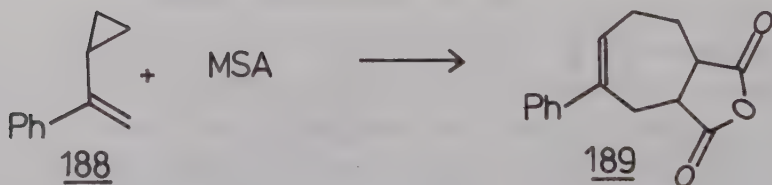
183b : 7b-H) im Vergleich zu den übrigen paramagnetisch verschoben ist ($\Delta\tilde{\nu} = 0.24$ bzw. 0.18 ppm); dies hat seinen Grund in der jeweiligen Nachbarschaft dieses Protons zum Cyanorest.

3.2.5. Cycloadditionsexperimente mit 169 und 170.

Zahlreiche Untersuchungen belegen die Ähnlichkeit von C=C-Bindung und Cyclopropanring¹⁶⁷⁾ sowohl in den physikalischen Eigenschaften als auch im chemischen Verhalten⁺). Dies führte schon früh zur Überprüfung einer eventuellen Parallelität der in Gleichung (1) und (2) formulierten Reaktionen:

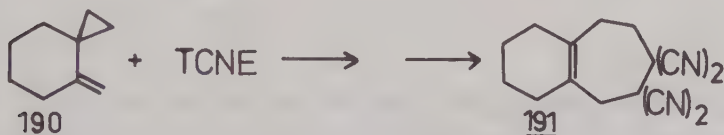


Die schon 1959 berichtete Umsetzung 188 $\rightarrow$ 189¹⁶⁸⁾ konnte später von anderen Autoren nicht reproduziert werden¹⁶⁹⁾. Auch



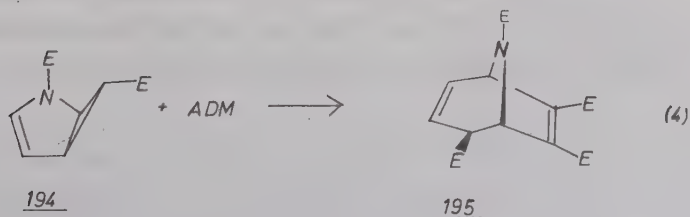
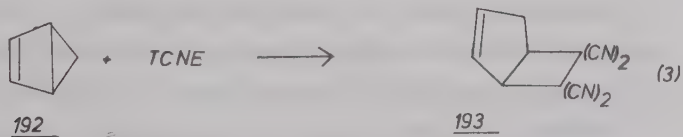
+) Siehe hierzu auch die gerade erschienene Publikation:
A.de Meijere, Angew.Chem. 91, 867 (1979).

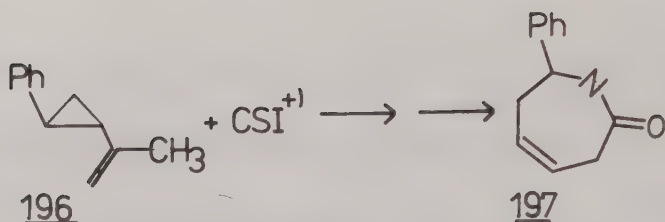
die ursprünglich als $[2\pi + 2\sigma + 2\pi]$ -Cycloaddition interpretierte Bildung von 191 aus 190 und TCNE verläuft in Wirklichkeit über mehrere Stufen¹⁷⁰⁾. In allen übrigen bisher berichteten Unter-



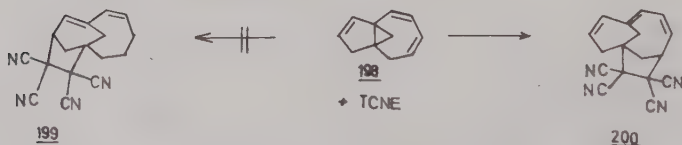
suchungen zur Reaktivität von Vinylcyclopropanen gegenüber Dienophilen zeigte sich eine deutliche Benachteiligung der $[4 + 2]$ -Reaktion¹⁶⁸⁻¹⁷³⁾ im Vergleich zur Addition der En-Komponente an die Vinylgruppe^{169,170,174-178)} oder an den Cyclopropanring¹⁷⁸⁾ bzw. im Vergleich zur En-reaktion^{169,170)} oder anderen Reaktionswegen^{179,180)}.

Von den wenigen Beispielen, in denen $[4 + 2]$ Addukte entstehen, läßt sich nur in zwei Fällen alternativ ein Synchronmechanismus diskutieren^{171,172)} (vgl. Gleichung 3 und 4), während die beiden tatsächlich zum Siebenringsystem führenden Reaktionen über ionische Zwischenstufen verlaufen (z.B. 196 $\rightarrow$ 197)^{169,173)}.



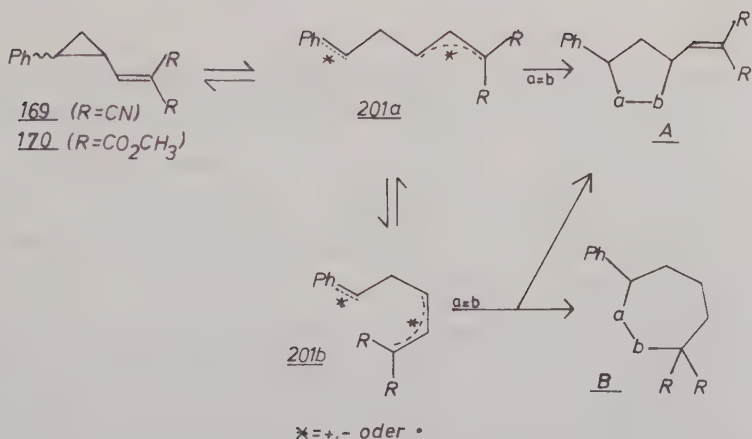


In diesem Zusammenhang sei auch die erst kürzlich publizierte Umsetzung von 198 mit TCNE erwähnt, die nicht zum $[4 + 2]$ -Cycloaddukt 199 führt; vielmehr addiert sich TCNE an das Butadienylcyclopropansystem, und es entsteht das $[6 + 2]$ Addukt 200^{181a)}.



Die in dieser Arbeit untersuchten Vinylcyclopropane 167-170 gehen in einem experimentell gut zugänglichen Temperaturbereich geometrische und strukturelle Isomerisierungen ein. Geht man von der Annahme aus, daß diese Reaktionen mehrstufig ablaufen, dann sind aufgrund des Substitutionsmusters relativ gut stabilisierte Zwischenstufen mit hohem Dipolarcharakter zu erwarten (vgl. Lit.-stelle 181b). Besonders die am terminalen Vinyl-C-Atom disubstituierten Vinylcyclopropane 169 und 170 sollten sich für Versuche eignen, Cycloaddukte vom Typ A und B herzustellen. Als

+1) CSI: Chlorsulfonylisocyanat



* = +, - oder •

Dienophile wurden ADM, FDM, NPMI und MSA eingesetzt. Die Ergebnisse dieser Versuche sind in Tab. 25 zusammengefaßt und lassen folgende Aussagen zu:

- 1) Es wird weder die Bildung von Siebenringprodukten noch von Fünfringprodukten beobachtet.
- 2) Unterhalb 200°C findet geometrische Isomerisierung statt; bei langen Reaktionszeiten kommt es zudem zur Bildung der Cyclopentene 179 und 180.
- 3) Die experimentellen Ergebnisse legen eine geringfügige Beschleunigung der Cyclopentenbildung in polaren Medien nahe.
- 4) Auffallend sind die geringen Mengen an zurückisolierten Ausgangsprodukten bzw. an den gebildeten Cyclopenten.

Die vorliegenden Ergebnisse lassen keine Entscheidung darüber zu, ob Zwischenstufen des Typs 201 auftreten oder nicht. Allerdings deutet die in Punkt 4) formulierte Feststellung auf eine Reaktion der Dienophile mit den Vinylcyclopropanen bzw. mit den unter den Reaktionsbedingungen vorhandenen Zwischenstufen. Wahrscheinlich bilden sich dabei reaktive Zwischenprodukte, die jedoch eher polymerisieren als zu Siebenringsystemen schließen.

Tab. 25: Ergebnisse der Cycloadditionsexperimente mit 169 und 170.

Substrat	Dipolaro- phil	Temp. °C	Reaktions- dauer (h)	Lösungs- mittel	Produkte				
					<u>169a</u>	<u>169b</u>	<u>179</u>	<u>170a</u>	<u>180</u>
<u>169a</u>	ADM	150	5	D ₅ -Brom- benzol	+ a)	+ a)	-	-	-
<u>169a</u>	ADM	160	8	ADM	+ a')	-	-	-	-
<u>169a</u>	MSA	145	90	Xylol	+ b)	+ b)	-	-	-
<u>169a</u>	FDM	150	7	Bromben- zol	+ c)	+	-	-	-
<u>169a</u>	MSA	180	73	o-Dichlor- benzol	(+) ^{d)}	-	+	-	-
<u>169a</u>	FDM	195	7	Bromben- zol	+ c)	+ c)	-	-	-
<u>169a</u>	FDM	205	3	FDM	+ e)	-	+ e)	-	-
<u>169a</u>	MSA	220	5	Bromben- zol	+	+ f)	+ f)	-	-
<u>170a</u>	MSA	205	2	MSA	-	-	-	-	+ g)
<u>170a</u>	MSA	205	1	MSA	-	-	-	-	+ g)

a) ¹H-NMR-spektroskopisch verfolgt. a') 169a nur zu 10 % zurückisoliert, kein weiteres Produkt wurde gefunden; b) das isolierte Gemisch entspricht zu etwa 80% der eingesetzten Eduktmenge. c) ¹H-NMR-spektroskopisch bestimmtes Isomerenverhältnis 169a : 169b = 7 : 3. d) 169a nur noch in Spuren im DC identifiziert. e) Verhältnis 169a : 179 = 2 : 8. f) 169a : 169b = 7 : 3; 179 5 % nur zu 15 % isoliert, weiter kein Produkt.

3.2.6. Zusammenfassung der Experimente mit den Vinylcyclopropanen

167a,b, 168, 169a,b, 170, 117a,b.

Die Untersuchung des thermischen Verhaltens der Vinylcyclopropane 167a,b, 169a,b und 170 zeigt das Vorliegen zweier konkurrierender Reaktionen. Unterhalb 200°C wird ausschließlich geometrische Isomerisierung am Dreiring beobachtet (eine Isomerisierung um die $\text{C}=\text{C}$ -Bindung kann nicht nachgewiesen werden). Erhöht man die Temperatur auf über 200°C , so werden bevorzugt Cyclopentene gebildet. Bei der Kurzzeitthermolyse werden alle untersuchten Substrate zwischen 300°C und 365°C in die Ringerweiterungsprodukte umgelagert. Eine grob qualitative Reaktivitätsreihe für die in Lösung untersuchten Beispiele läßt sich aufstellen : 169a,b > 167a,b > 170, jedoch sind die Reaktivitätsunterschiede nicht sehr groß.

Die geometrische Isomerisierung führt zur Einstellung von Gleichgewichten, die sich von beiden Isomeren ausgehend einstellen lassen. Abgesehen von den Dinitrilen 169a/169b, bei denen das trans-Isomere nur wenig stabiler ist als das cis-Isomere (2.2 kJ/mol), überwiegen in den Gleichgewichtsgemischen die trans-Cyclopropane bei weitem (Tab. 26).

Tab. 26: Gleichgewichtsgemisch der Vinylcyclopropane 167a,b, 169a,b und 170a,b (155°C , D_5 -Brombenzol).

Vinylcyclopropane	Anteil (%) trans/cis	Gleichgewichts- konstante K	$\Delta G(155^{\circ}\text{C})$ kJ/mol
<u>167a/167b</u>	88 / 12	7.3	7.1
<u>169a/169b</u>	65 / 35	1.85	2.2
<u>170a/170b</u>	82 / 18	4.55	5.4

Die Ausbeuten der strukturellen Isomerisierung (zu Cyclopenten) liegen zwischen 38 und 65 %. Sie sind am niedrigsten bei den Umlagerungen der Dinitrile (169a,b $\rightarrow$ 179). Die Reaktion verläuft bei den "sterisch markierten" Vinylcyclopropanen 167a,b, 168 und den Vinylspirocyclopropanen 117a,b weitgehend unspezifisch und ergibt die jeweiligen cis- und trans-Cyclopentene in einem Verhältnis von angenähert 1 : 1. Hervorzuheben ist, daß das isomere Esterpaar 167a/167b ein Cyclopentengemisch gleicher Zusammensetzung ergibt, und daß die Ergebnisse mit den Spiroverbindungen 117a/117b tendenziell vergleichbar sind (Tab. 27).

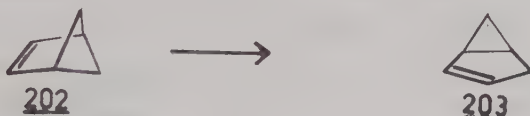
Tab. 27: Produktverteilung bei der Kurzzeitthermolyse der
"sterisch markierten" Vinylcyclopropane 167a,b,
168 und 117a,b.

Vinylcyclopropan	Temperatur °C	Verhältnis der Cyclopentene trans/cis
<u>167a</u>	320	60 / 40
<u>167b</u>	320	60 / 40
<u>168</u>	350	46 / 54
<u>117a</u>	365	65 / 35
<u>117b</u>	365	50 / 50

Cycloadditionsexperimente mit 169 und 170 ergeben weder Fünf- ring- noch Siebenringprodukte; allerdings machen die Versuchsergebnisse intermediäre, offene Zwischenstufen wahrscheinlich.

3.3. Diskussion und Mechanismus der Vinylcyclopropan - Cyclopenten- Umlagerung.

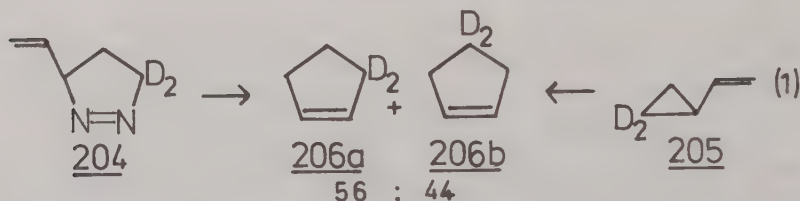
Die Vinylcyclopropan-Cyclopenten-Umlagerung¹⁴⁷⁾ ist eine stark exotherme Reaktion (ΔH : ca. 92 kJ/mol) und verläuft deshalb normalerweise irreversibel¹⁸²⁾, außer in jenen Beispielen, bei denen die Ringspannung in den Cyclopenten den freigesetzten Enthalpiebetrag gleichkommt¹⁸⁴⁾ oder ihn übertrifft (z.B. 202 → 203)¹⁸⁵⁾. Die Bildung des Cyclopentens 28 aus dem Grundkörper 27



ist eine Reaktion 1. Ordnung und die für diese Umwandlung gemessene Aktivierungsenergie ($E_a = 209$ kJ/mol)¹⁸⁶⁾ unterscheidet sich nur wenig von dem Wert, der für die Isomerisierung des Vinyloxirans 24a in das 2,3-Dihydrofuran 25a bestimmt worden ist¹¹⁸⁾.

Der Mechanismus dieser Umlagerung ist sowohl auf der Basis eines synchronen Reaktionsverlaufs^{186c,d,187)} als auch mit Hilfe diskreter, diradikalischer Zwischenstufen formuliert worden¹⁸⁸⁾. Ein Hinweis für das Vorliegen einer konzertierten Reaktion liegt dann vor, wenn die experimentell bestimmte Aktivierungsenthalpie deutlich niedriger ist (mindestens 12.6 kJ/mol^{189a)}) als der unter der Annahme von Zwischenstufen rechnerisch ermittelte Wert. Da die Differenz $\Delta \Delta H^\ddagger$ für die Reaktion 27 → 28 deutlich kleiner ist (7.5 kJ/mol) als dieser Betrag, spricht dieser Befund gegen einen synchronen Verlauf der Isomerisierung^{189a)}. Auch die Ergebnisse der Untersuchungen zum thermischen Verhalten von gleichartig substituierten

3-Vinyl- Δ^1 -pyrazolinen und Vinylcyclopropanen (vgl. Gleichung 1) sind am besten mit einem diradikalischen Mechanismus vereinbar¹⁹⁰⁾.

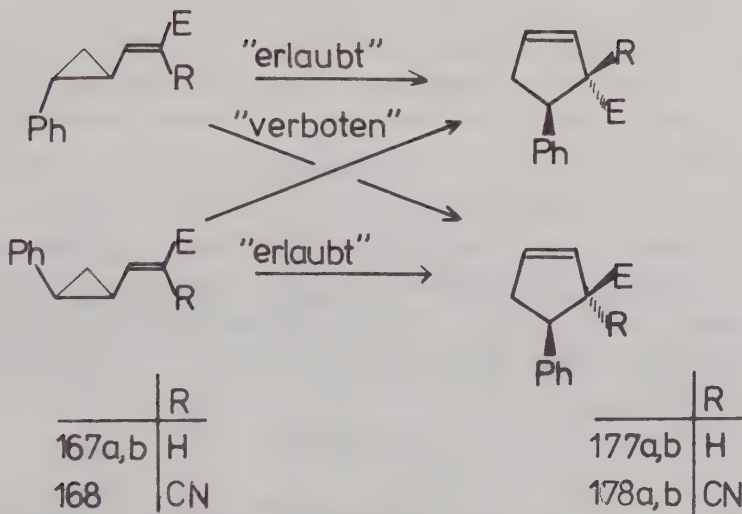


Eine weitere Entscheidungsmöglichkeit zwischen konzertiertem und mehrstufigem Reaktionsverlauf bietet die Analyse der Produkte aus der Isomerisierung geeignet substituierter Vinylcyclopropane. Die Verbindungen 167a, 167b und 168 (auch 117a,b) sind derartige Systeme. Einen Synchronmechanismus im Sinne einer $\left[\pi_4^2 + \sigma_0^2\right]$ - bzw. $\left[\pi_4^2 + \sigma_2^2\right]$ -Cycloaddition vorausgesetzt¹⁾, würde man ausgehend vom Cyclopropan 167a (bzw. 168) das trans-Cyclopenten 177a (bzw. 178a) erwarten, während die Ringerweiterung von 167b zum cis-Ester 177b führen sollte (Schema 9)⁺). Diese Voraussage wird weder erfüllt für das Paar 167a,b noch für 168 (auch für die Spirosysteme wird das gleiche gefunden; siehe Fußnote); vielmehr erhält man in allen untersuchten Beispielen die beiden möglichen Cyclopentene im Verhältnis von beinahe 1 : 1.

Die Abweichung der experimentellen Beobachtung von der theoretischen Voraussage spricht nicht von vornherein für einen ausschließlichen Reaktionsverlauf über einen mehrstufigen Mechanismus. Denkbar sind außerdem zwei weitere Alternativen:

+) Für die an C-1' E- bzw. Z-konfigurierten Vinylspirocyclopropane 117a/117b gälte entsprechend die Zuordnung 117a $\rightarrow$ 183a bzw. 117b $\rightarrow$ 183b.

Schema 9



1) Mit dem jeweiligen synchronen Umwandlungsschritt konkurrieren mehrstufige Reaktionsfolgen.

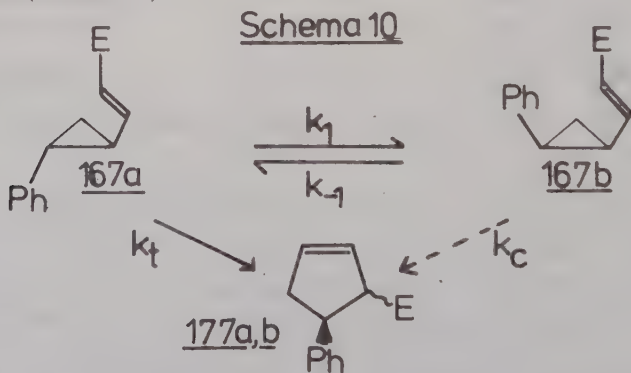
2) Aus dem durch geometrische Isomerisierung der Vinylcyclopropane entstehenden cis/trans-Gemisch bildet sich durch synchrone Ring-erweiterung aus dem E,E-Vinylcyclopropan das trans- und aus dem E,Z- bzw. Z,E-Vinylcyclopropan das cis-Cyclopenten.

Die Alternative 1) kann nicht ausgeschlossen werden, da sie mit den Versuchsergebnissen in Einklang zu bringen ist. Zur Bewertung der Alternative 2) sei auf die analoge Situation der Vinyloxirane 44a/44c und die in ihrem Zusammenhang geführte Diskussion verwiesen (Schema 4; S.85). Entsprechend der bei diesen Epoxiden angewandten Betrachtungsweise ist auch bei den Vinylcyclopropanen (z.B. 167a,b) für beide synchronen Reaktionsmodi (si- und ar-Weg)⁺ beim jeweiligen trans-Isomeren (z.B. 167a) der energetisch günstigere Übergangszustand zu erwarten. Die

⁺) Siehe Fußnote Seite 84

Versuchsergebnisse sind mit einer solchen Situation unvereinbar, d.h. daß die Alternative 2) als Erklärungsmöglichkeit ausscheidet.

Ein diradikalischer Mechanismus wird somit den Ergebnissen aus der Analyse des stereochemischen Reaktionsverlaufs ebenfalls am besten gerecht⁺⁾. Das identische Cyclopentenverhältnis 177a/177b bei der Pyrolyse von 167a bzw. 167b kann dabei erklärt werden entweder mit der Annahme, daß die Cyclopentenbildung nur aus dem trans-Cyclopropan heraus - über diradikalische Zwischenstufen (z.B. 206 (s.Schema 11)) - stattfindet ($k_1, k_{-1} \gg k_t \gg k_c$) (Schema 10)⁺⁺⁾ oder unter der Voraussetzung, daß die zwei Vinylcyclopropane über ein gemeinsames Zwischenprodukt (206) in die Ringerweiterungsprodukte umlagern (Schema 11).



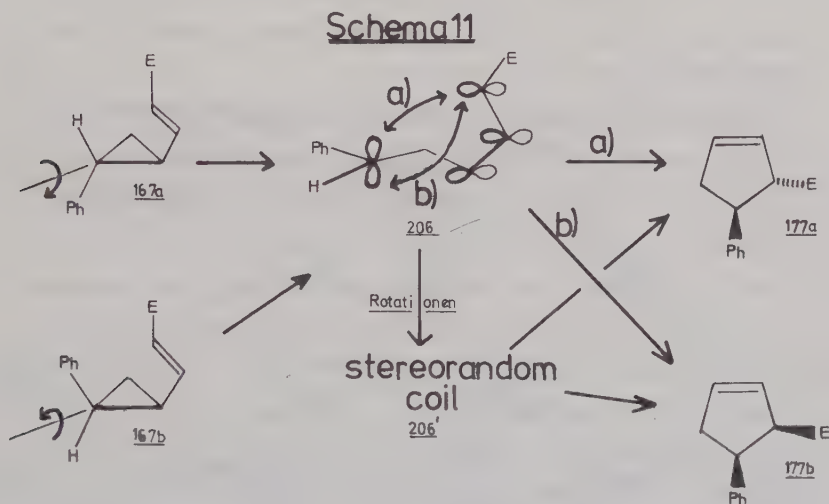
Die erste Möglichkeit, die auch für die Umlagerung des 1-Phenyl-2-vinylcyclopropane diskutiert wird¹⁹¹⁾, erscheint deshalb plausibel, weil in 167a die geometrischen Bedingungen zur Einstellung der gauche-Konformation, die für die Bildung eines cyclisierungsfähigen Diradikals notwendig ist, deutlich günstiger

+) Die Diskussion wird beispielhaft für das Isomerenpaar 167a,b durchgeführt.

++) 167b liegt bevorzugt in der s-trans-Konformation vor, so daß nach der C/C-Spaltung eine für den Ringschluß (zu 177) ungünstige Geometrie vorliegt.

sind als in 167b.

Die zweite Hypothese geht von der Voraussetzung aus, daß das mit dem leichteren Substituenten besetzte C-Atom während oder nach der C/C-Spaltung bevorzugt rotiert¹⁹²⁾; dabei soll der



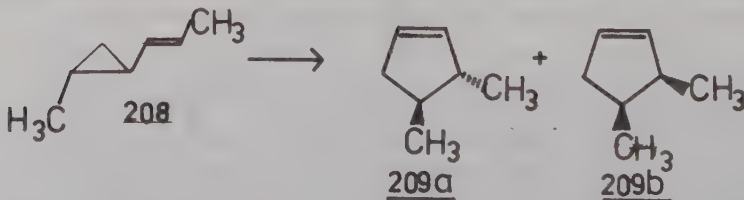
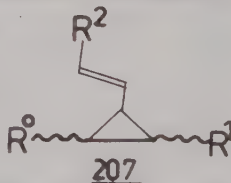
Phenylring aus sterischen Gründen nach "außen" gedreht werden (167a,b $\rightarrow$ 206). Das Diradikal 206 cyclisiert entweder direkt zu 177a,b; hierbei überwiegt die Bildung des trans-Produktes 177a in dem Maße, in dem die Cyclisierung a) gegenüber b) favorisiert ist. Mit dem Ringschluß konkurrierende Rotationen in 206 führen zum "stereorandom coil" 206', das ebenfalls zu den Cyclopenten cyclisieren kann.

Das Verhältnis der aus 206' gebildeten Cyclopentene 177a/177b wird verursacht durch die energetische Unterschiedlichkeit der aktivierten Komplexe, die zu den Produkten führen. Eine Bevor-

zugung des thermodynamisch stabileren trans-Produktes ist nicht unbedingt zu erwarten, da nach dem Hammond-Postulat¹⁹³⁾ die Aktivierungsenthalpie des exothermen Ringschlusses nicht bestimmt wird durch die unterschiedlichen Energieinhalte der Produkte, sondern der eduktähnlichen Atomanordnungen; d.h. die energetisch nachteilige cis-Substitution in 177b hat möglicherweise nur einen geringen Einfluß auf $\Delta G^\ddagger$.

In mehreren detaillierten Arbeiten an mono-^{145,146,189,194)} und bicyclischen^{184a,195)} vinylcyclopropanen, in denen die Produktanalyse zur Aufklärung des Reaktionsmechanismus herangezogen wird, kommen die Autoren auch zum Ergebnis, ein diradikalischer Mechanismus beschreibe das Reaktionsgeschehen am besten (vgl. z.B. die Untersuchung von P. Mazzochi und Tamburin an den vier Diastereomeren von 207¹⁹⁴⁾).

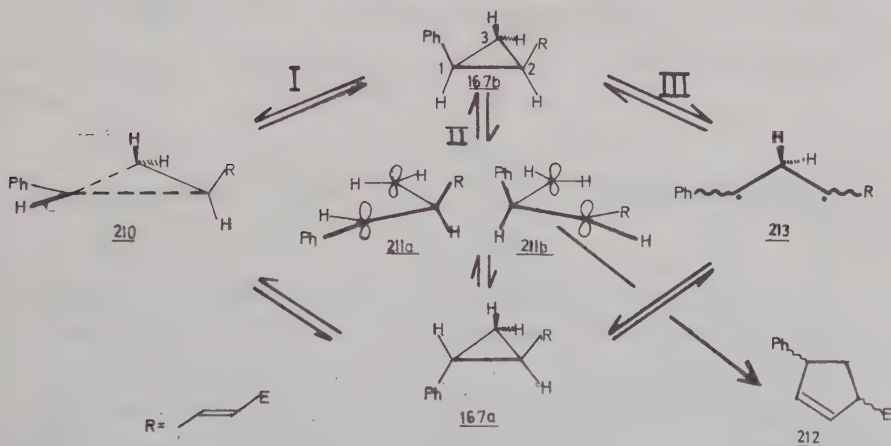
Von den bisher untersuchten 1,5-substituierten Vinylcyclopropanen^{145,146,196,197)} sei das Dimethylderivat 208 erwähnt^{146,197)}, das bei der Thermolyse die Cyclopentene 209a, 209b im Verhältnis 73 : 27 ergibt^{146,197)}. Inwie-



weit nun allerdings die von Baldwin und Andrews favorisierte Konkurrenz zwischen vier konzertierten Prozessen¹⁹⁷⁾ - zwei erlaubten und zwei nicht-erlaubten¹⁹⁸⁾ - dem, auch nach theoretischen Betrachtungen energetisch begünstigten¹⁹⁹⁾, Diradikalmechanismus¹⁴⁶⁾ vorzuziehen ist, kann hier nicht entschieden werden.

Daß die neben der Ringerweiterung beobachtete geometrische Isomerisierung der Cyclopropane mit sehr viel größerer Reaktionsgeschwindigkeit abläuft als die Cyclopentenbildung, wird auch in anderen Untersuchungen bestätigt^{188d,189,191,194,200}. Beim 1-Phenyl-2-vinyl-cyclopropan beispielsweise ist sie bei 238° C ca. 100 mal so schnell wie die Cyclopentenbildung¹⁹¹ ($\Delta G^\ddagger$ (238° C) = 22 kJ/mol)²⁰¹. Für diese Reaktion sind drei Mechanismen zu diskutieren (sie sind in Schema 12 für 167a/167b dargestellt):

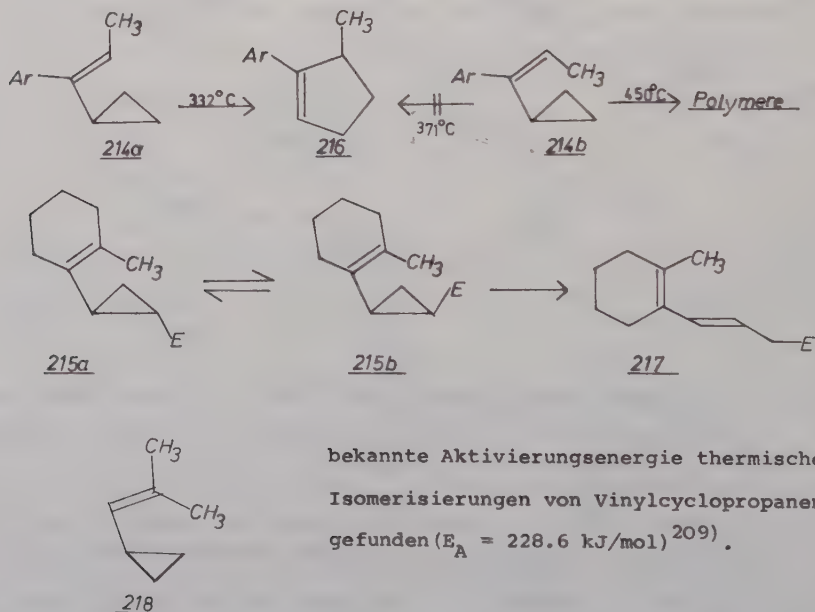
Schema 12



1) Die Einfach-Methylenrotation²⁰²⁾ (Weg I); 2) Ein Doppelrotationsmechanismus^{203,204,205,206} (Weg II) und 3) ein Verlauf über ein trimethylenartiges Diradikal²⁰⁷⁾ (213) (Weg III). Da die an substituierten Beispielen beobachteten Substituenteneffekte nur schwer mit 1) und 2) zu vereinbaren sind^{189,192,204,205,206} und ein Vorliegen von Mechanismus 2) sich in der Bildung von 212, das nicht gefunden wird, äußern sollte, ist der Weg III über ein Diradikal 213 die plausibelste Erklärung für die geometrische Isomerisierung. Dabei ist für substituierte Cyclopropane anzunehmen, daß die C/C-Rotation

und der Ringschluß von vergleichbarer Geschwindigkeit sind, so daß nach einer C-1/C-2 Bindungsspaltung und nachfolgender Rotation einer Methylengruppe die Spezies wieder zum Cyclopropan kollabiert⁺⁾ .

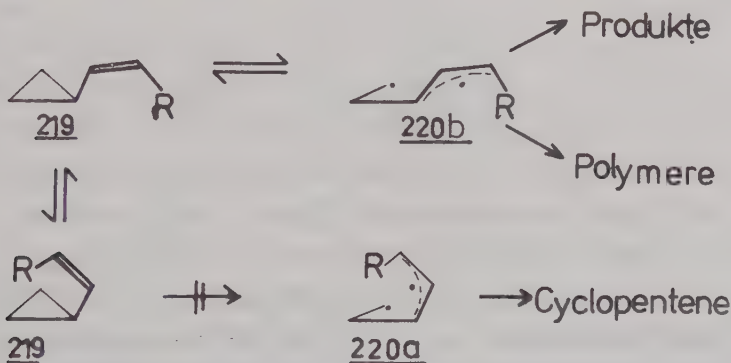
Überraschend an den Pyrolyseergebnissen sind die guten Ausbeuten, mit denen die trisubstituierten Substrate 168, 169 und 170 in die entsprechenden Cyclopentene umlagern. Dieses Verhalten steht im Gegensatz zu den Versuchsergebnissen mit einer Vielzahl cis-alkyl-substituierter Cyclopropylethylenen, die im Vergleich zu ihren trans-Isomeren nicht, oder nur sehr schwer, zu den entsprechenden Cyclopenten umlagern. Häufig weichen diese Verbindungen in andere Reaktionswege aus oder polymerisieren (vgl. 214 und 215)²⁰⁸). Im Einklang damit wird auch für das Dimethylderivat 218 die höchste bisher



bekannte Aktivierungsenergie thermischer Isomerisierungen von Vinylcyclopropanen gefunden ($E_A = 228.6 \text{ kJ/mol}$)²⁰⁹).

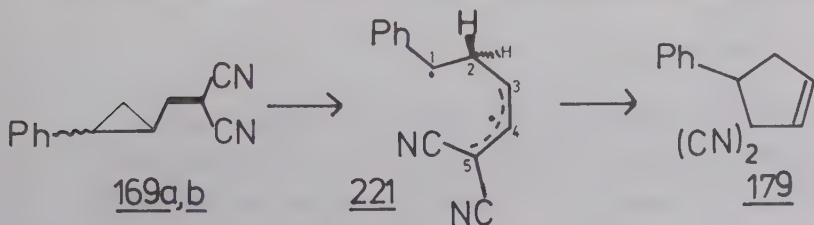
+) Für das Trimethylen wird eine starke Bevorzugung der C/C-Rotation ($E_a = \text{ca. } 8.5 \text{ kJ/mol}$) gegenüber dem Ringschluß ($E_a = \text{ca. } 33.5 \text{ kJ/mol}$) angenommen²⁰⁷).

In all diesen Beispielen (219) verhindert offenbar der cis-ständige Alkylsubstituent die Entstehung der für die Cyclopentenbildung wesentlichen cisoiden Allyl-diradikale 220a und die Thermolysen führen statt dessen über das transoide Allyl-diradikal 220b zu anderen Umlagerungsprodukten oder zur Polymerisation²¹⁰). Dieser sterische Effekt ist bei den Nitril- und Esterverbindungen 168, 169 und 170

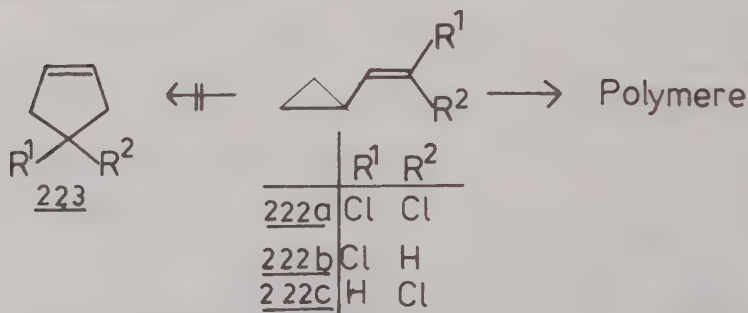


weniger ausgeprägt, ist jedoch wahrscheinlich u.a. verantwortlich für die um 60° C höhere Umlagerungstemperatur von 170 im Vergleich zu 169.

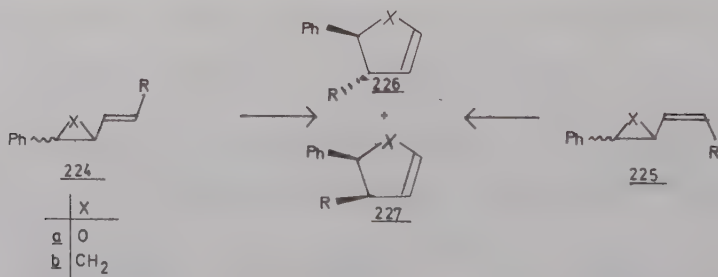
Die niedrige Ausbeute für die Isomerisierung der Dinitrile 169 in das Cyclopenten 179 hat vermutlich weniger sterische Gründe (vgl. 168), sondern dürfte vielmehr auf die elektronischen Verhältnisse im Zwischenprodukt 221 zurückzuführen sein. Möglicherweise erniedrigen die stark elektronenziehenden Cyangruppen die Elektronendichte an C-5, so daß die Cyclisierung erschwert wird.



Ein derartiger Effekt wird z.B. verantwortlich gemacht für die vollständige Polymerisation bei der Thermolyse der Chlor-derivate 222a - 222c²¹¹⁾.



Vergleicht man die Pyrolyseergebnisse der Vinylcyclopropane und der Vinyloxirane miteinander, dann zeigt sich, daß beide Reaktionstypen in ähnlichem Maße zur Fünfringsynthese geeignet sind. Gravierend verschieden ist allerdings die Stereospezifität der beiden Umlagerungen. So isoliert man bei der Thermolyse der Vinyloxirane (Typ 34, 35, 36; s.S.11) in Abhängigkeit von der Stellung des Substituenten R am terminalen C-Atom der Vinylgruppe fast ausschließlich cis-(224a → 227a) oder trans-(225a → 226a) 2,3-Dihydrofurane; dagegen isomerisieren an der Vinylgruppe E-konfigu-

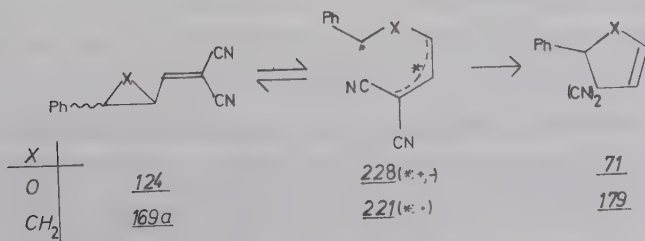


rierte Vinylcyclopropane (224b)- unabhängig davon ob es sich um Beispiele des linear-monocyclischen Typs 40 oder des Spiro-typs 41 (s.S.11) handelt - zu Gemischen der Cyclopentene 226b/

227b im Verhältnis 1 : 1. Gleichmaßen unspezifisch reagiert auch das (E), (Z) - konfigurierte Vinylspirocyclopropan 117b.

Als Ursache dieses differierenden Verhaltens ist der unterschiedliche Reaktionsmechanismus anzusehen. So wird die hohe Stereospezifität der Vinylloxiran-Dihydrofuran-Isomerisierung bestimmt durch den disrotatorischen 6e-Ringschluß eines konjugierten, sterisch definierten Carbonylylids (Oxa-pentadienyl-Dipol). Im Falle der Ringerweiterung von Vinylcyclopropanen hingegen sind die nach C/C-Spaltung auftretenden Zwischenstufen eher als echte, durch ein sp^3 -Zentrum getrennte Diradikale zu betrachten, deren Rekombination zum Fünfring weniger einheitlich verläuft. Unsere Ergebnisse mit den speziell substituierten Vinylcyclopropanen 167a, 167b, 168, und 117a,b sind damit eine weitere Stütze für den mehrstufigen Verlauf der Reaktion zu Cyclopenten (vgl. Diskussion S. 167).

Abweichungen im Mechanismus bzw. in der Natur der jeweiligen Zwischenstufen wirken sich nicht nur im stereochemischen Resultat der Umlagerung aus, sondern äußern sich auch in Reaktivitätsunterschieden der beiden Isomerisierungen. Während bei den Grundkörpern 24a und 27 die Reaktionsgeschwindigkeiten für die Ringerweiterung sehr ähnlich sind^{118,186}), lagert das Phenyl-/Ester-substituierte Derivat 224a ($R = CO_2CH_3$) schneller in die Fünfringprodukte um ($t_{1/2}(173^\circ C) = 11.5 h$)³²) als das analoge Cyclopropan 224b ($R = CO_2CH_3$;



entspricht 167a: $t_{1/2}$ (220°C) ca. 10 h). Sehr gravierend werden die Unterschiede in den Isomerisierungsgeschwindigkeiten dann, wenn man die Dinitrile 124 ($t_{1/2}$ (110°C) = 1.0h) und 169a ($t_{1/2}$ (200°C) ca. 4.5h) vergleicht. D.h. das Cyclopropan 169a reagiert nur wenig schneller als der Ester 224b (= 167a), das Oxiran 124 dagegen geht die Ringerweiterung sehr viel rascher ein als der Ester 224a und das Vinylcyclopropan 169a. Der unterschiedliche Einfluß von Substituenten auf die Reaktivität der carbo- bzw. oxacyclischen Systeme ließe sich zum einen damit erklären, daß die Ringöffnung der Oxirane im Übergangszustand weiter fortgeschritten ist als die der Cyclopropanringe und stabilisierende Substituenten mithin die Reaktionsgeschwindigkeit stärker erhöhen, und zum anderen damit, daß eine negative Ladung (wie formal im Dipol 228) durch z.B. Nitrilgruppen sehr viel effektiver stabilisiert wird^{+) als ein Radikalzentrum⁺⁺⁾.}

3.4. Exkurs: Das photochemische Verhalten von 167a

Cyclopropyl-acrylester¹⁶⁵⁾ und Cyclopropyl-styrole²¹²⁾ lagern bei Bestrahlung in die isomeren Cyclopentene um. Da 167a ein Acryl-esterderivat darstellt, ist es von Interesse, die Möglichkeit einer photochemischen Bildung von 177a,b aus 167a zu überprüfen.

Die Bestrahlung von 167a liefert nach 2 h ein Produktgemisch, das zu 53 % aus gleichen Teilen 167a und 167b besteht und zu 47 % aus einer Fraktion, die sich im ^1H -NMR-Spektrum als 1:1 Gemisch der geometrischen Isomeren 167c/167d identifizieren läßt:

+) Als obere Grenze kann der für die Deprotonierung von Methan bzw. Acetonitril abgeleitete $\Delta\Delta G^{\circ}$ -Wert von ca. 84 kJ/mol angesehen werden (C. Wenstrup in "Reaktive Zwischenstufen II", Thieme, 1979, S. 362 f).

++) $E_{\text{stab.}}$ 29 kJ/mol (W.v.E. Doering, G. Horowitz und K. Sachdev, Tetrahedron 33, 273 (1977) .

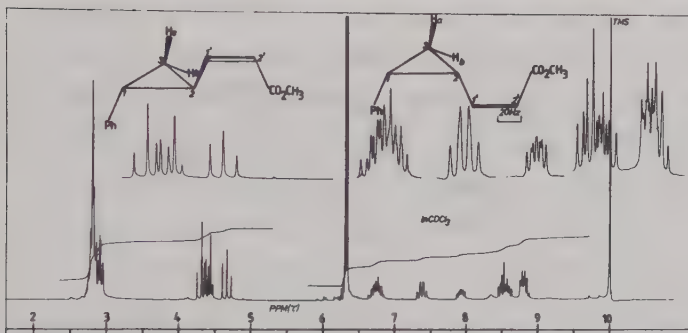
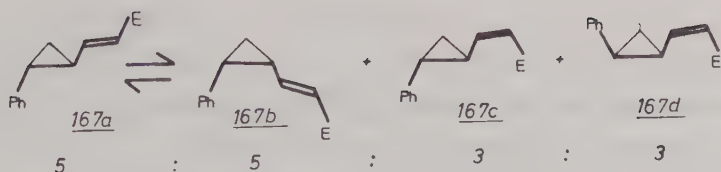


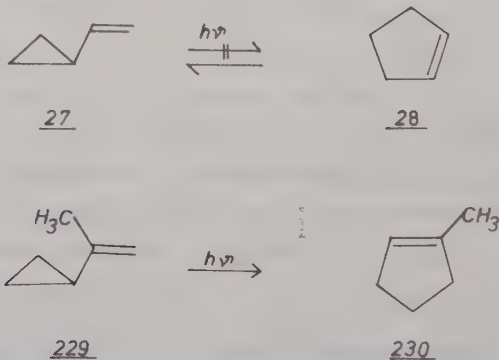
Abb. 62: ^1H -NMR-Spektrum von 167c,d (180 MHz, CDCl_3);

Daten s. Tabelle 21. Diskussion der ^1H -NMR-Daten
siehe S. 139 ff.

Auch nach längerer Bestrahlung (100 mg, 4.5 h) sind ^1H -NMR-spektroskopisch nur die vier isomeren Vinylcyclopropane, jedoch keine Cyclopentene nachweisbar. Verbreiterungen fast aller Signale im ^1H -NMR-Spektrum des Rohpyrolysates weisen auf Polymerisation hin. Eine Kontrolle der Photostabilität von 177a zeigt auch, daß dieses System sich langsam zersetzt, ohne daß definierte Produkte erkennbar wären (50 mg; nach 1.5 h beträgt der Zersetzungsgrad ca. 20 %).

Die Versuche zeigen, daß die photochemisch Anregung ausreichend, um den Dreiring zu öffnen; allerdings scheint die Ring-erweiterung wie bei der thermischen Reaktion benachteiligt zu sein.

Diese Ergebnisse sind vereinbar mit den Resultaten der wenigen Arbeiten, in denen bisher die photochemische Reaktivität offenkettiger Vinylcyclopropane überprüft worden ist^{165,212,213}); nur in seltenen Fällen isoliert man Cyclopentene^{165,212,213a}). So zeigen auch die Untersuchungen am Grundkörper 27 bzw. am 1-Cyclopropyl-1-methyl-ethen 229, daß schon geringe Substituentenveränderungen ausreichen, um die Reversibilität der Reaktion zu veranlassen. Auch an bicyclischen Beispielen wird die gleiche Beobachtung gemacht²¹⁴).



Zusammenfassend kann gesagt werden, daß die thermisch induzierte Ringerweiterung von Vinylcyclopropanen und Vinyloxiranen wichtige Reaktionsmöglichkeiten zur Synthese iso- und heterocyclischer Fünfringe darstellen. Von besonderem synthetischen Wert ist dabei die mit hoher Stereospezifität ablaufende Vinyloxiran-2,3-Dihydrofuran-Umlagerung. Obwohl Isomerisierungen dieses Typs in Einzelfällen auch photochemisch erreicht werden konnten (s.o. und Lit. 34 und 215), wird vor allem aus präparativen Gründen (u.a. wegen der Photolabilität der Fünfring-Produkte) die thermische Aktivierung vorzuziehen sein.

4. Zusammenfassung

(siehe Tafel I bis III)

- 1.) Die Vinyloxirane 44a/44b (44c/44d) werden dargestellt durch Wittig-Horner-Reaktion aus trans- bzw. cis-Epoxi-zimtaldehyd und Cyanmethanphosphonsäure-dimethylester. Die ^1H -NMR-Daten dieser Verbindungen werden auch im Hinblick auf die Konformationen von Oxiranring und C=C-Bindung ausführlich diskutiert.
- 2.) Die Cyclopentenoxirane 49a und 49b sind durch selektive Epoxidierung der isomeren Diene 48a und 48b zugänglich, welche ihrerseits ausgehend vom Cyclopentenderivat 46a über den Alkohol 46c und den Aldehyd 47 erhalten werden.
- 3.) Die konformativ fixierten Vinyloxirane 58c-58f, 59a, 59c-59f und 60c/60d werden hergestellt durch Wittig- bzw. Horner-Wittig-Olefinierungen, die Dinitrile 59b und 60b durch Knoevenagelreaktion mit Malonitril.
- 4.) Konstitution und Konfiguration der Vinylspirooxirane werden an Hand der ^1H -NMR- und ^{13}C -NMR-Daten ausführlich diskutiert.
- 5.) Die Thermolysen der untersuchten Vinyloxirane verlaufen insofern stereospezifisch, als die E,E-konfigurierten Beispiele 44a, 58c, 58e, 59c, 59e und 60c bevorzugt (> 90 %) cis-2,3-Dihydrofurane (69a, 76c, 76e, 77c, 77e, 78c) ergeben, während die E,Z- bzw. Z,Z-konfigurierten Oxirane 44b, 49a, 49b, 58d, 58f, 59d, 59f und 60d überwiegend (> 90 %; Ausnahme: 44b (80 %)) zu trans-2,3-Dihydrofuranen umlagern.
- 6.) Im Fall des Vinyloxiranpaars 49a/49b ist die geometrische Isomerisierung des Dreirings deutlich bevorzugt gegenüber der Ringerweiterung zu 73.

- 7.) Als Mechanismus der Vinyloxiran-Dihydrofuran-Isomerisierung wird eine zwei- oder mehrstufige Reaktionssequenz über Oxapentadienyl-dipole vorgeschlagen, bei der der erste (konrotatorische Ringöffnung) und der letzte Schritt (disrotatorische Cyclisierung) stereospezifisch erfolgen.
- 8.) An Hand der für die Isomerisierung 59b → 77b ermittelten Aktivierungsparameter und der für einige repräsentative Vertreter (44a, 44b, 49a/49b, 58c, 59b, 59c, 59d, 60b, 60c) bei 180° C bestimmten Halbwertszeiten werden - im Zusammenhang mit bekannten Daten - strukturelle und substitutionsbedingte Einflüsse auf die Geschwindigkeit und die Stereochemie der Ringerweiterungsreaktionen der Vinyloxirane diskutiert.
- 9.) Die bei der Umlagerung von 49a/49b bzw. 58c-58f beobachtete Bildung von Cyclopropylcarbonylverbindungen (74a/74b und 79-82) wird zurückgeführt auf die Dihydrofuran-Oxavinylcyclopropan-Isomerisierung der Enolether 73 und 76c-76f.
- 10.) Die Umsetzung der Vinyloxirane 49a und 49b mit Acetylenedicarbonsäure-dimethylester ergibt die Addukte 137 und 138. Das ebenfalls isolierte 2,3-Dihydrofuran 139 (49b/ADM) wird erklärt mit einer katalysierten 1,3-H-Verschiebung bei der schichtchromatographischen Aufarbeitung des Rohproduktes.
- 11.) Beim Erhitzen von 59b und 60b in Gegenwart von Fumarsäuredimethylester entstehen neben den Isomeren 77b und 78b jeweils zwei Cycloaddukte im Verhältnis 10 : 1, denen die Strukturen 145a/145b und 146a/146b zugeordnet werden.

12.) Die Ergebnisse der Cycloadditionen werden gedeutet über eine konrotatorische C/C-Bindungsspaltung der Oxiranringe zu dipolaren Zwischenstufen, welche mit den Dipolarophilen zu den Finfringprodukten reagieren. Diese Addition verläuft im Falle der Oxirane 49a, 59b und 60b rasch und unter Erhalt der Primärkonfiguration der Carbonylylide.

Die verminderte Stereoselektivität bei der Umsetzung von 49b mit ADM wird zurückgeführt auf die Konkurrenz zwischen der Cycloaddition des Primärylids und dessen C/O-Rotation zum energetisch günstigeren exo-exo-Ylid 123b.

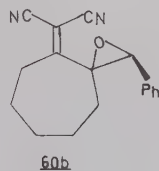
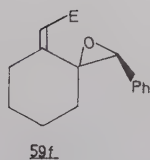
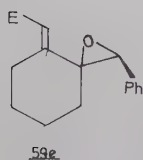
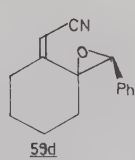
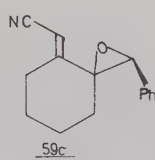
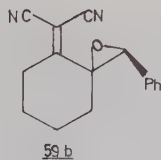
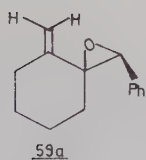
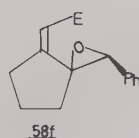
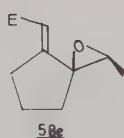
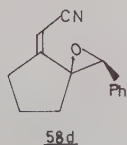
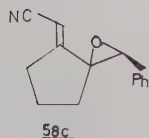
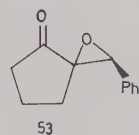
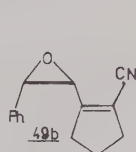
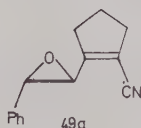
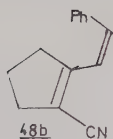
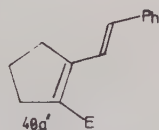
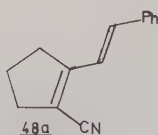
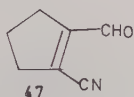
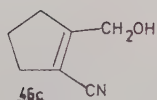
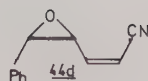
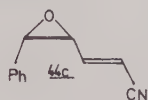
13.) Die Synthese der Cyclopropylaldehyde 161a/161b gelingt aus 163a/163b, die des trans-Aldehyds 161a außerdem über die Sequenz 165 $\rightarrow$ 166 $\rightarrow$ 161a. Das Spiro-cyclopropylketon 66 wird durch Cyclopropanierung von Benzylcyclohexanon 51 hergestellt.

14.) Die Vinylcyclopropane 167a, 168, 169a, 169b und 170 sind durch Knoevenagelreaktion, das Cyclopropan 167b und die Spiroverbindungen 117a/117b durch Wittig- bzw. Wittig-Horner-Olefinierung darstellbar. Ihre Struktur wird an Hand der $^1\text{H-NMR}$ -Daten ausführlich diskutiert.

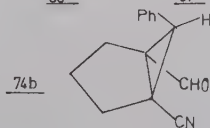
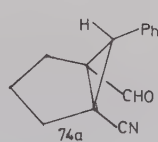
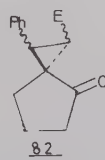
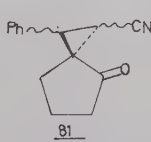
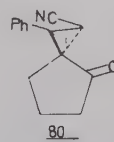
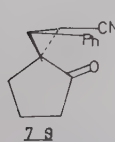
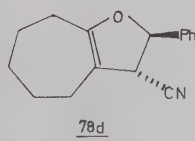
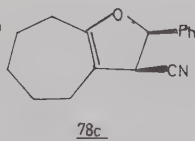
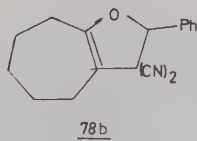
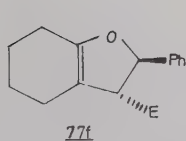
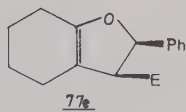
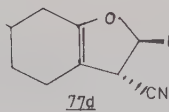
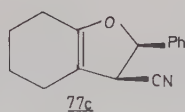
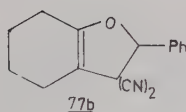
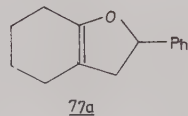
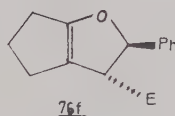
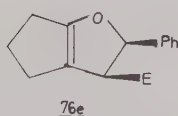
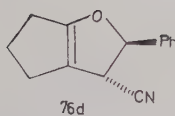
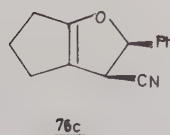
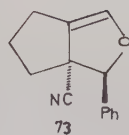
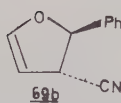
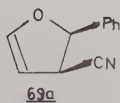
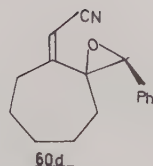
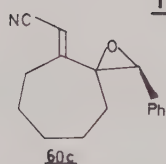
15.) Die Umlagerung der Vinylcyclopropane 167a/167b, 168, 169a/169b, 170, 117a und 117b ergibt in guten Ausbeuten die Cyclopentene 177a/177b, 178a/178b, 179, 180 und 183a/183b. Die Isomerisierung der stereochemisch markierten Beispiele (167a/167b, 168a, 117a/117b) verläuft unselektiv und führt zu Gemischen der cis- und trans-Cyclopentene in einem angenäherten Verhältnis von 1 : 1.

- 16.) Beim Erhitzen der Cyclopropane 167, 169 und 170 in Lösung, kommt es zur Ausbildung von Gleichgewichtsgemischen der isomeren Dreiringsysteme.
- 17.) Cycloadditionsexperimente mit 169a und 170 ergeben weder mit FDM noch mit MSA und NPMI Cycloaddukte.
- 18.) Die Thermolyse- und Cycloadditionsergebnisse mit den Vinylcyclopropanen werden diskutiert und mit denen entsprechend substituierter Vinyloxirane verglichen.
- 19.) Die Bestrahlung von 167a führt nicht zur Ringerweiterung sondern lediglich zur Bildung der geometrischen Isomeren 167b, 167c und 167d.

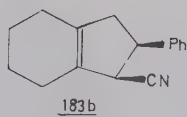
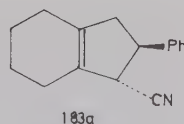
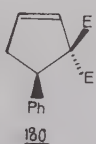
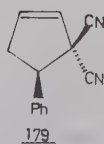
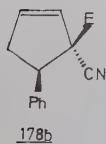
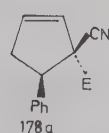
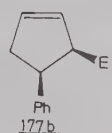
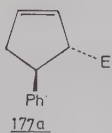
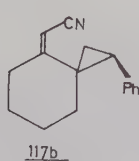
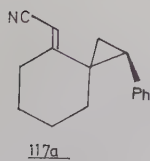
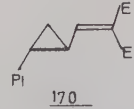
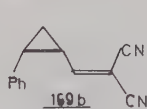
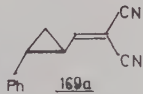
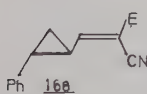
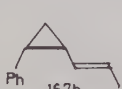
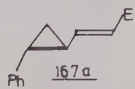
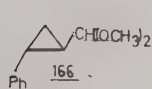
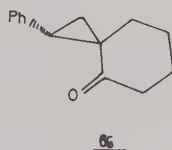
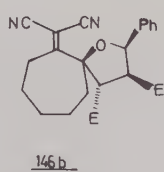
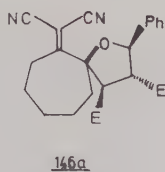
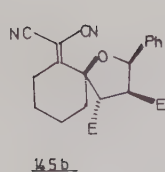
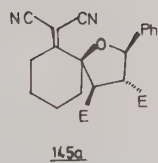
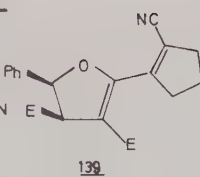
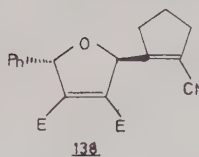
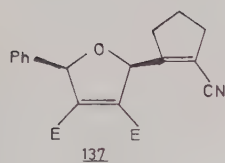
TAFEL I



TAFEL II



TAFEL III



5. Experimenteller Teil

Folgende Geräte werden benutzt:

- 1) ^1H -NMR-Spektren: 60 MHz : Varian A-60 und A 60 D
 90 MHz : Varian EM 390
 180 MHz : Bruker HX 180
 270 MHz : Bruker WM 270
 360 MHz : Bruker HX 360
 400 MHz : Bruker WH 400

- 2) ^{13}C -NMR-Spektren: 25.2 MHz : Varian XL 100/15
Die ^1H -NMR-Spektren und die ^{13}C -NMR-Spektren sind auf Tetramethylsilan als internen Standard bezogen.

- 3) IR-Spektren: Perkin Elmer PE 125, Perkin
 Elmer Infracord
4) Massenspektren: Atlas CH-4
5) Schmelzpunkte: Monoscop IV der Firma H.Bock,
 Frankfurt/Main u. Büche
 Schmelzpunktbestimmungsapparatur
 der Firma Büchi, Flawil/Schweiz.

Die Schmelzpunkte sind nicht korrigiert.

- 6) Tauchlampe für die Bestrahlung: Hg-Niederdruckbrenner,
Hanau NK 6/12 (6W)
7) Die Elementaranalysen wurden in der analytischen Abteilung des
Chemischen Laboratoriums der Universität Freiburg durchgeführt.
8) Chromatographie:
Als Absorbentien werden verwendet:
a) Säulenchromatographie: Kieselgel Woelm 0.05-0.20 mm
b) Schichtchromatographie: Merck Kieselgel PF₂₅₄

9) Kurzzeit-Thermolysen:

Die Thermolysen werden in einem über Drahtwicklung elektrisch beheizbaren, mit Raschig-Ringen gefüllten Glasrohr (30 x 2 cm) ausgeführt; hierbei wird die benzolische Lösung der Substrate unter einem konstanten Stickstoffstrom (120 Blasen/min) durch das senkrecht angeordnete Rohr getropft und das Pyrolysat in einer Kühlfalle bei ca. -20°C aufgefangen (Tropfgeschwindigkeit: 10 Tropfen/min; Kontaktzeit ca. 15 s). Die Temperaturregelung erfolgt über zwei geeichte Regeltrafos mit einer Genauigkeit von $\pm 5^{\circ}\text{C}$.

Für die Mithilfe bei den Untersuchungen danke ich sehr herzlich: Herrn G. Fehrenbach, Herrn M. Froom, Herrn Dr. D. Hunkler, Frau R. Leppert, Frä. K. Menz, Herrn F. Reinbold, Herrn G. Schwander, Frau E. Stang, Herrn Dipl.Chem. J. Wörth.

3,4-Epoxy-trans-4-phenyl-1(E)-buten-1-carbonitril (44a)

3,4-Epoxy-trans-4-phenyl-1(Z)-buten-1-carbonitril (44b)

Unter N_2 werden 720 mg NaH (30.0 mmol) in 40 ml wasserfreiem Benzol vorgelegt. Zu dieser Suspension tropft man bei 10°C unter ständigem Rühren 5.20 g Cyanmethanphosphonsäure-dimethylester (29.5 mmol) - gelöst in 50 ml abs. Benzol. Die Ylid-Lösung wird noch 0.5 h bei 10°C gerührt; dann gibt man unter Einhaltung der Temperatur 3.60 g Epoxizimtaldehyd (24.3 mmol; ca. 85 % 43a und 15 % 43b) in 50 ml Benzol rasch hinzu. Die Reaktionslösung wird schnell braun, dabei scheidet sich ein schmieriger Stoff ab.

Nach 10 min leert man das Gemisch auf Eiswasser, trennt die organische Phase ab, wäscht sie dreimal mit Wasser und trocknet über MgSO_4 . Nach dem Entfernen des Lösungsmittels verbleiben 3.7 g eines orangen, öligen Rohproduktes, das auf einer Säule über 150 g SiO_2 mit Methylenchlorid vorgereinigt wird. Das so isolierte Produkt (2.8 g; 67 %) wird auf 8 Kieselgelplatten mit Benzol/Essigester 20 : 1 einer weiteren Reinigung unterworfen. Man isoliert drei Zonen: eine schmale Zone ($R_F = 0.65$; 250 mg) weist im ^1H -NMR-Spektrum keine Signale von Epoxidprotonen auf und wird verworfen. Die bei 350 nm absorbierende Zone ($R_F = 0.55$; 1.8 g) besteht überwiegend aus 44a. Die untere, nur bei 254 nm gut unterscheidbare Zone, ergibt 650 mg öliges Produkt, das neben 44a bevorzugt aus 44b besteht.

Für die Weiterverwendung werden diese Fraktionen noch einmal chromatographiert. Man erhält dann 1.60 g 44a (Reinheit : 83 %; Verunreinigung: 17 % 44b/44d) und 580 mg 44b (Reinheit 85 %; Verunreinigung: 15 % 44c). Trotz vielfältiger Anstrengungen war eine größere Reinheit nicht zu erreichen.

44a: IR (Film): 3065 (CH), 2220 (CN), 1633 cm^{-1} .

^1H -NMR (CDCl_3 , 60 MHz): siehe Abb. 1.

MS (70 eV): $e/m = 171$ (M^+ , 7), 143 (100).

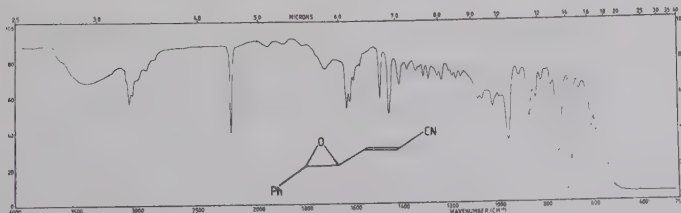


Abb. 62: IR-Spektrum von 44a

44b: IR (Film) : 3060, 2980 (CH), 2215 (CN), 1620 (C=C) cm^{-1} .

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 60 MHz) : siehe Abb. 2.

MS (70 eV) : $e/m \approx 171$ (M^+ , 6), 143 (100).

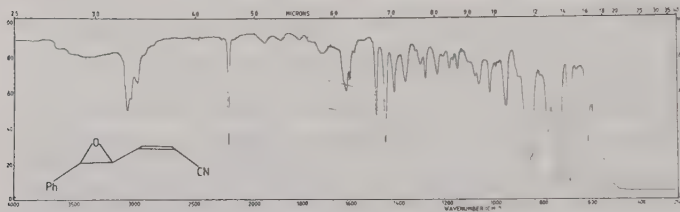


Abb. 63: IR-Spektrum von 44b

Für eine Elementaranalyse wird eine Probe des Gemisches bei $100^\circ\text{C}/0.01$ Torr im Kugelrohr destilliert: Sdp. 101°C .

Analyse: $\text{C}_{11}\text{H}_9\text{ON}$ (171.17) Ber. C 77.17 H 5.30 N 8.18

Gef. C 79.75 H 5.48 N 9.06

2-Hydroxymethyl-1-cyclopenten-1-carbonitril (46c)

Zu einer Suspension von 5.30 g LiBH_4 (240 mmol) in 250 ml abs. THF werden bei Raumtemp. unter Rühren 18.0 g Ester 46a (120 mmol), gelöst in 240 ml THF, langsam zugetropft. Die Mischung wird über Nacht gerührt. Dann tropft man bei 0°C 600 ml Methanol zu, bringt die Lösung mit konz. Salzsäure auf pH 4, engt ein und nimmt den verbleibenden Rückstand in Ether auf. Die etherische Lösung wird mit Wasser dreimal gewaschen und über MgSO_4 getrocknet. Das ölige Produkt wird destilliert. Man isoliert 8.7 g 46c (54 % Ausb.). Sdp.: $83^\circ\text{C}/0.01$ Torr.

IR (Film): 3400 (O-H), 2950 (C-H), 2210 (CN).

1635 (C=C), 1445, 1050, 1030 cm^{-1} .

$^1\text{H-NMR}$ (CCl_4 , 90 MHz) : siehe Abb. 3.

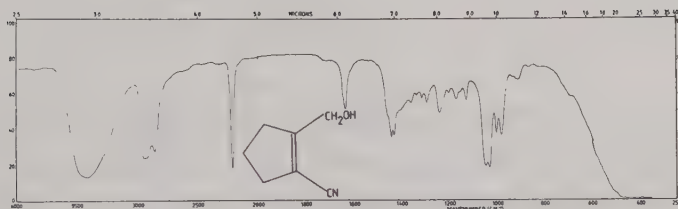


Abb. 64: IR-Spektrum von 46c

2-Formyl-1-cyclopenten-1-carbonitril (47)

2.40 g Alkohol 46c (17.8 mmol) werden in 40 ml Methylenchlorid gelöst und zu einer Suspension von 5.60 g Pyridiniumchlorochromat (260 mmol) in 60 ml Methylenchlorid rasch zugetropft und für 2 h bei Raumtemp. gerührt. Dann gibt man 100 ml wasserfreien Ether zu und dekantiert; der **schmierige schwarze** Rückstand wird mehrfach mit Ether gewaschen. Die kombinierten organischen Phasen werden auf einer Säule über wenig SiO_2 filtriert und eingeengt. Man isoliert 2.1 g Rohprodukt, das ohne weitere Reinigung der nachfolgenden Wittig-Reaktion unterworfen werden kann.

Zur spektroskopischen Charakterisierung wird ein Ansatz destillativ gereinigt. Man erhält 1.80 g 47 (13.5 mmol; Aus. 76.0 %). Sdp. $48^\circ \text{C}/0.01 \text{ Torr}$; Schmp. -2°C

IR (Film): 2950, 2725 (CH), 2220 (CN), 1680 (C=O),
1610 (C=C), 1430, 1348, 1245, 1195 cm^{-1} .

$^1\text{H-NMR}$ (CCl_4 , 60 MHz): siehe Abb. 4.

2,4-Dinitro-phenylhydrazon: Schmp: 255-256° C (Ethanol)

Analyse $C_{13}H_{11}N_5O_4$ (301.26) Ber. C 51.83 H 3.68 N 23.25

Gef. C 51.55 H 3.97 N 23.20

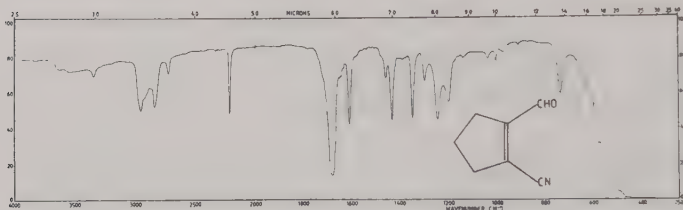


Abb. 65: IR-Spektrum von 47

Umsetzung von 47 mit Triphenyl-benzyl-phosphonium-chlorid

2.1 g Aldehyd-Rohprodukt (47) (etwa 12 mmol) werden zusammen mit 7.0 g Triphenyl-benzyl-phosphoniumchlorid (18.0 mmol) in 100 ml THF gelöst. Unter N_2 tropft man eine Lösung von 1.0 g Natrium-methylat (18.5 mmol) in 100 ml Lösungsmittel (THF:Methanol 1:1) zu. Die Mischung wird 2 h am Rückfluß gehalten, dann abgekühlt und vom Lösungsmittel befreit. Der Rückstand löst sich nur teilweise in Petrolether; der verbleibende Teil wird in Wasser aufgenommen. Die Wasserphase wird dreimal mit Petrolether (30/50) extrahiert. Die organischen Phasen werden getrocknet ($MgSO_4$). Das isolierte Öl wird an einer kurzen Säule (SiO_2 , Methylenchlorid) von restlichem Phosphonoxid befreit. Aus dem so vorgereinigten Öl kristallisieren bei 0° C mit Ethanol 750 mg 48a aus. Weitere 250 mg 48a werden durch Dickschichtchromatographie auf SiO_2 -Platten mit n-Hexan/Essigester 30 : 1 isoliert. Daneben gewinnt man 400 mg öliges cis-Produkt 48b, das aus Ether/Hexan kristallin erhältlich ist. Ausb.: 1.4 g 48a/48b (61.0 %); 48a : 48b = 7 : 3.

2-(trans-2'-Phenyl-vinyl)-1-cyclopenten-1-carbonitril (48a)

Schmp. 80-81° C (Ethanol)

IR (KBr): 3025, 2950 (CH), 2208 (CN), 1620 (C=C),
1585, 1450, 1165, 960, 750, 690 cm⁻¹.

¹H-NMR (CDCl₃, 60 MHz): siehe Abb. 5.

Analyse: C₁₄H₁₃N (195.25) Ber. C 86.11 H 6.71 N 7.17

Gef. C 86.28 H 6.87 N 6.94

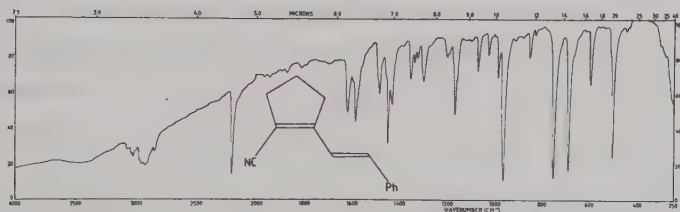


Abb. 66: IR-Spektrum von 48a

2-(cis-2'-Phenyl-vinyl)-1-cyclopenten-1-carbonitril (48b)

Schmp. 89-90° C (Ether/Hexan)

IR (Film): 3015, 2950 (CH), 2202 (CN), 1623 (C=C),
1598, 1440, 770, 695 cm⁻¹.

¹H-NMR (CDCl₃, 90 MHz): siehe Abb. 6.

Analyse: C₁₄H₁₃N (195.25) Ber. C 86.11 H 6.71 N 7.17

Gef. C 85.88 H 6.35 N 7.02

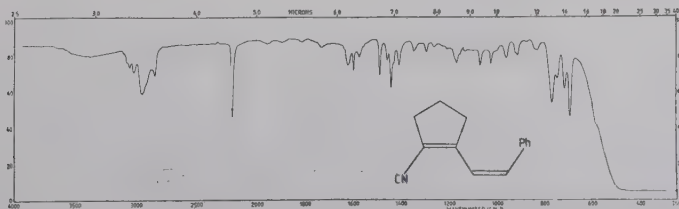


Abb. 67: IR-Spektrum von 48b

2-(trans-2'-Phenyl-vinyl)-1-cyclopenten-1-carbonsäure-
-methylester (48a')

160 mg 48a (0.82 mmol) werden in 10 ml Ethanol gelöst und mit 10 ml 10 N wässriger NaOH für 18 h unter Rühren am Rückfluß gehalten. Nach dem Abkühlen wird die alkoholische Phase abgehoben, das Ethanol entfernt und der Rückstand in Wasser aufgenommen. Die Wasserteile werden vereinigt und bei 0° C mit konz. HCl angesäuert. Es wird anschließend mehrfach mit Ether extrahiert und über Na₂SO₄ getrocknet. Nach dem Entfernen des Lösungsmittels wird der Rückstand in Methanol aufgenommen und mit Aktivkohle über Nacht entfärbt. Die Säure wird in Ether/THF bei 0° C mit Diazomethan zu 48a' verestert. 48a' fällt aus Petrolether 30-50 in Form weißer Kristalle an.

Schmp. 50-51° C (Petrolether)

IR (KBr): 3055, 2945 (CH), 1695 (C=O), 1615 (C=C), 1430, 1233, 1115, 975, 765, 690 cm⁻¹ (Abb. 69).

¹H-NMR (CDCl₃, 180 MHz): = 2.0 (d, 1'-H, J_{1',2'} = 16.2 Hz), 2.53-2.62 (m, o-Phenyl-H), 2.68-2.85 (m, m-, p-Phenyl-H), 3.33 (d, 2'-H), 6.27 (s, OCH₃), 7.16-7.35 (m, 3(3',5,5')-H), 8.04-8.20 (m, 4(4')-H), (Abb. 68).

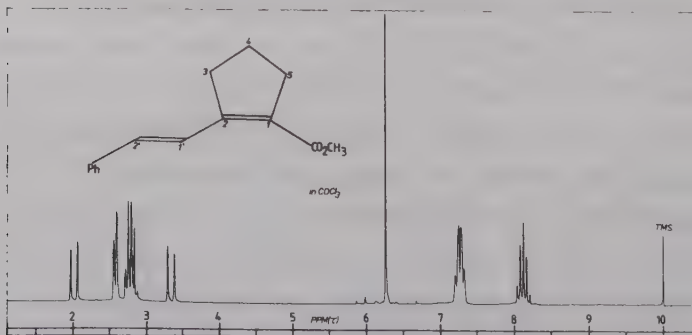


Abb. 68: ¹H-NMR-Spektrum von 48a' (180 MHz, in CDCl₃)

Analyse: $C_{15}H_{16}O_2$ (228.28) Ber. C 78.92 H 7.06

Gef. C 78.80 H 7.15

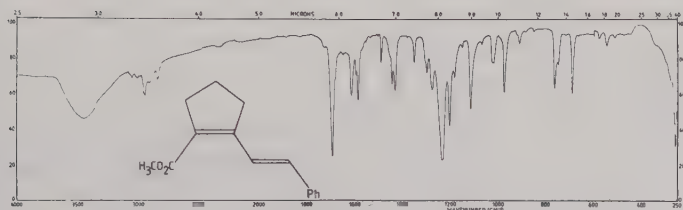


Abb. 69: IR-Spektrum von 48a'

2-(trans-2'-Phenyl-oxiranyl)-1-cyclopenten-1-carbonitril (49a)

735 mg 48a (3.7 mmol) werden in 20 ml wasserfreiem Methylenchlorid gelöst. 5.0 g wasserfreies Na_2HPO_4 (35.0 mmol) werden als Puffer hinzugefügt. Bei 0° C gibt man eine Lösung von 1.05 g Trifluoressigsäureanhydrid (5.0 mmol) und 150 mg 85 %ige H_2O_2 in 5 ml Methylenchlorid zu. Zwei bzw. vier Stunden nach Reaktionsbeginn setzt man noch einmal je die Hälfte der ursprünglich eingesetzten Trifluorperessigsäurelösung zu. Die Reaktion wird nach 6 h aufgearbeitet. Das Na_2HPO_4 wird abfiltriert und mit Methylenchlorid gut ausgewaschen. Anschließend engt man die Lösung ein. Der ölige Rückstand wird in Ether/n-Hexan zur Kristallisation gebracht. Man isoliert 216 mg 49a in kristalliner Form, weitere 100 mg werden durch PSC der Mutterlauge (SiO_2 ; Benzol/Essigester 10 : 1) erhalten (R_F = 0.7). Ausb. 40.0 %.

Schmp. 75-76° C (Ether/Hexan)

IR (KBr): 2950 (CH), 2215 (CN), 1625 (C=C), 1455,

1435, 840, 760, 695 cm^{-1} .

$^1\text{H-NMR}$ (CCl_4 , 60 MHz): siehe Abb. 7.

Analyse: $\text{C}_{14}\text{H}_{13}\text{NO}$ (211.25) Ber. C 79.59 H 6.20 N 6.63

Gef. C 79.31 H 6.40 N 6.36

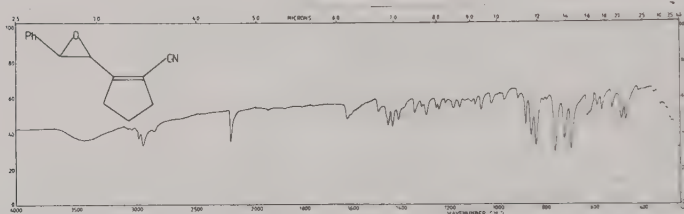


Abb. 70: IR-Spektrum von 49a

2-(cis-2'-Phenyl-oxiranyl)-1-cyclopenten-1-carbonitril (49b)

400 mg 48b (2.05 mmol) werden in 5 ml trockenem Methylenchlorid gelöst. Man setzt 4.0 g wasserfreies Na_2HPO_4 (28.0 mmol) zu. Unter Rühren tropft man 4 ml einer Trifluorperessigsäurelösung zu, die aus 1.60 g Trifluoressigsäureanhydrid (7.65 mmol) und 220 mg 85 %iger H_2O_2 in 10 ml Methylenchlorid frisch hergestellt wird. Es wird 4 h bei 0°C gerührt. Nun werden weitere 4 ml Peressigsäure und 4.0 g Na_2HPO_4 zugegeben. Nach insgesamt 8 h wird die Reaktion abgebrochen, das Na_2HPO_4 abfiltriert und die Lösung eingengt. Das Rohprodukt wird mit Benzol/Essigester 10:1 auf 2 SiO_2 -Platten chromatographiert. Man isoliert 195 mg 49b als Öl (R_F 0.5; Ausb.: 45.0 %).

IR (Film): 3060, 3030, 2960 (CH), 2212 (CN), 1450, 890
740, 695 cm^{-1} .

$^1\text{H-NMR}$ (CCl_4 , 60 MHz): siehe Abb. 8.

Analyse: $\text{C}_{14}\text{H}_{13}\text{NO}$ (211.25) Ber. C 79.59 H 6.20 N 6.63

Gef. C 79.40 H 5.99 N 6.62

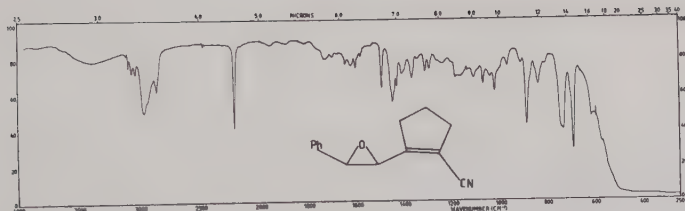


Abb. 71: IR-Spektrum von 49b

2(E)-Phenyl-1-oxaspiro [2,4] heptan-4-on (53)

Die Lösung aus 5.0 g (26 mmol) Benzalcylopentanoxid 57⁷²⁾ und 5.0 g (28 mmol) N-Bromsuccinimid in einem Gemisch aus 2.5 ml Eisessig, 25 ml dest. Wasser und 250 ml Aceton läßt man bei Raumtemp. stehen. Die nach 1 h auftretende gelbe Farbe der Lösung verblasst mit zunehmender Reaktionsdauer. Das Gemisch wird nach 20 h mit 300 ml wässriger NaHCO₃-Lösung verdünnt und 3 mal mit 150 ml Ether extrahiert. Die vereinigten Extrakte werden mit NaHCO₃-Lösung und Wasser je 3 mal gewaschen und über MgSO₄ getrocknet. Nach Entfernen des Lösungsmittels i.Vak. wird der ölige Rückstand (ca. 5 g, laut ¹H-NMR-Spektrum: 1/3 57 und 2/3 Bromaceton) an 150 g SiO₂ chromatographiert (CH₂Cl₂). In der ersten Fraktion isoliert man hauptsächlich Bromaceton; die zweite Fraktion enthält ca. 1 g eines Gemisches, das zu 90 % aus dem Keton 53 (16 %) besteht und ohne weitere Reinigung für die Wittigreaktionen eingesetzt wird. Zur Charakterisierung von 53 werden 200 mg schichtchromatographisch (SiO₂, Benzol/Essigester(5:1), R_F = 0.5) gereinigt.

IR (Film): 3085, 3025, 2970, 1740, 1675, 1490, 1400, 745,
695 cm⁻¹.

$^1\text{H-NMR}$ (60 MHz, CDCl_3): = 2.7-2.8 (Ph-H, m), 5.80 (s, 2-H),
7.4-8.5 (m, 5-H/5'-H/6-H/6'-H/7-H/7'-H).

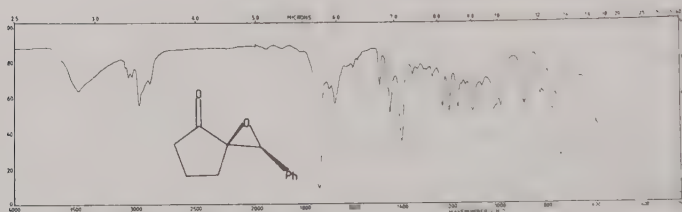


Abb. 72: IR-Spektrum von 53

4-(E-Z-Cyanmethyl)-2(E)-phenyl-1-oxaspiro [2,4] heptan (58c/58d):

Zu der gerührten Suspension von 120 mg (5.0 mmol) NaH in 10 ml wasserfreiem Benzol werden bei 10°C unter N_2 850 mg (4.8 mmol) Cyanmethanphosphonsäure-dimethylester, gelöst in 10 ml Benzol, getropft. Man rührt noch 30 min bei 10°C und fügt dann rasch eine Lösung aus 600 mg (3.2 mmol) 53 hinzu. Die sich schnell braun färbende Lösung wird nach 15 min auf eiskaltes Wasser gegossen, die organische Phase 4 mal mit Wasser gewaschen. Nach dem Trocknen über MgSO_4 wird das Lösungsmittel i.Vak. entfernt und der ölige Rückstand mittels PSC (SiO_2 , Benzol/Essigester (20:1)) aufgetrennt. Man isoliert zwei Produkte: 210 mg (31 %) 58c ($R_F = 0.40$) und 140 mg (20 %) 58d ($R_F = 0.30$); Gesamtausbeute: 51 %, Kristallisation aus Ether/Hexan.

58c: Schmp. 66°C (Ether/Hexan).

IR (KBr): 3060, 3040, 2965, 2210 (CN), 1645, 1495, 900, 890, 840, 790, 750, 697 cm^{-1} .

$^1\text{H-NMR}$: Tab. 4.

$^{13}\text{C-NMR}$: Tab. 6.

MS: m/e = 211 (M^+ , 55 %), 182 (41), 159 (45), 93 (65), 92 (68)
79 (50), 55 (100), 51 (36).

$C_{14}H_{13}NO$ (211.3) Ber. C 79.59 H 6.20 N 6.63

Gef. C 79.29 H 5.94 N 6.64

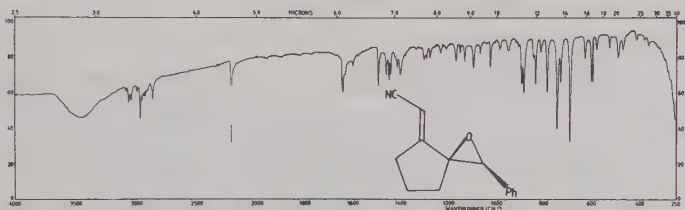


Abb. 73: IR-Spektrum von 58c

58d: Schmp. 87-88° C (Hexan/Ether).

IR (KBr): 3045, 2980, 2210 (CN), 1640, 1455, 895, 835, 760, 705 cm^{-1} .

^1H -NMR: Tab. 4.

^{13}C -NMR: Tab. 6.

MS: m/e = 211 (M^+ , 51 %), 182 (31), 156 (34), 105 (26), 91 (27),
90 (49), 89 (44), 77 (43), 55 (100).

$C_{14}H_{13}NO$ (211.3) Ber. C 79.59 H 6.20 N 6.63

Gef. C 79.69 H 6.10 N 6.60

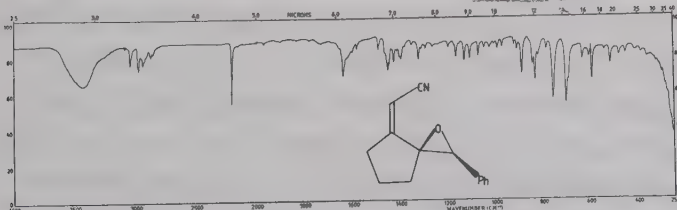


Abb. 73a: IR-Spektrum von 58d.

4-(E-/Z-Methoxycarbonylmethylen)-2(E)-phenyl-1-oxaspiro [2,4] -
heptan (58e/58f):

Zu der Suspension von 75 mg (3.12 mmol) NaH in 5 ml wasserfreiem

Benzol tropft man unter N_2 bei Raumtemp. die Lösung aus 540 mg (2.95 mmol) (Dimethoxyphosphoryl)essigsäure-methylester in 5 ml Benzol langsam zu. Die Emulsion wird noch 0.5 h bei Raumtemp. gerührt, dann tropft man 376 mg (2.00 mmol) 53, gelöst in 5 ml Benzol, hinzu und rührt das Reaktionsgemisch noch 1 h. Anschließend leert man auf 15 ml eiskaltes Wasser, trennt die organische Phase ab und trocknet über $MgSO_4$. Nach dem Entfernen des Lösungsmittels i.Vak. hinterbleiben 400 mg eines Rohgemisches aus 58e und 58f, welches auch nach mehrfacher PSC (SiO_2 , Benzol/Essigester (20:1)) nicht aufgetrennt werden konnte. Man erhält 220 mg (45 %) 58e und 58f im Verhältnis ca. 4 : 3. Die ^1H -NMR-Daten sind dem Gemisch-Spektrum entnommen (Tab. 4).

4-Methylen-2(E)-phenyl-1-oxaspiro [2,5] octan (59a):

100 mg (4.2 mmol) NaH werden unter N_2 in 5 ml wasserfreiem Dimethylsulfoxid 45 min auf $80^\circ C$ erwärmt. Man läßt auf $10^\circ C$ abkühlen, tropft sodann zu der grünen Lösung 1.2 mg (3.0 mmol) Triphenylmethylphosphoniumiodid, gelöst in 5 ml Dimethylsulfoxid, hinzu und rührt das Reaktionsgemisch noch 30 min bei Raumtemp.. Anschließend fügt man tropfenweise die Lösung aus 606 mg (3.0 mmol) des Ketons 54^{72,73} in 5 ml Dimethylsulfoxid hinzu und rührt 5 h bei Raumtemp. Man gießt auf 40 ml Wasser und extrahiert 5 mal mit 30 ml Petrolether ($30-50^\circ C$). Die organische Phase wird über $MgSO_4$ getrocknet, das Lösungsmittel i.Vak. entfernt und der Rückstand mittels PSC aufgetrennt (SiO_2 , Benzol/Essigester (20 : 1)). Man isoliert neben 50 mg Ausgangsketon 54 (R_F -Wert 0.20) 250 mg (47 %) 59a (R_F = 0.65); aus Ether/Hexan scheidet sich 59a in farblosen Kristallen ab, Schmp. $62^\circ C$.
IR (KBr): 3060, 3020, 2935, 1645, 1490, 755, 690 cm^{-1} .

^1H -NMR: Tab. 4.

^{13}C -NMR: Tab. 6.

$\text{C}_{14}\text{H}_{16}\text{O}$ (200.3) Ber. C 83.96 H 8.05

Gef. C 84.03 H 8.15

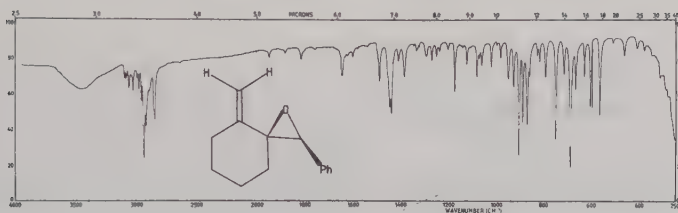


Abb. 74: IR-Spektrum von 59a

4-Dicyanmethylen-2(E)-phenyl-1-oxaspiro [2,5] octan (59b).

Zu der gerührten Lösung aus 1.0 g (5 mmol) 54^{72,73} und 500 mg (7.5 mmol) Malonsäuredinitril in 15 ml Methylenchlorid fügt man bei 0° C 5 Tropfen Piperidin. Nach 1 h (ein Teil des Reaktionsproduktes ist bereits ausgefallen) verdünnt man mit 40 ml Methylenchlorid, wäscht die Lösung 3 mal mit 20 proz. Na_2CO_3 und mit Wasser und trocknet die organische Phase über MgSO_4 . Nach Entfernen des Lösungsmittels werden aus Ethanol 915 mg 59b als farblose Kristalle erhalten. Weitere 50 mg 59b lassen sich durch Schichtchromatographie des Mutterlaugenrückstandes gewinnen (SiO_2 , Benzol/Essigester (10:1), $R_F = 0.45$). Ausbeute 78 %, Schmp. 108-110° C (Ethanol).

IR (KBr): 3060, 3030, 2948, 2225 (CN), 1590 (C=C),

1452, 985, 875, 770, 747, 705 cm^{-1} .

^1H -NMR: Tab. 4.

^{13}C -NMR: Tab. 6.

MS: m/e = 250 (M^+ , 100 %).

$\text{C}_{16}\text{H}_{14}\text{N}_2\text{O}$ (250.3) Ber. C 76.78 H 5.64 N 11.19

Gef. C 76.49 H 5.46 N 11.36

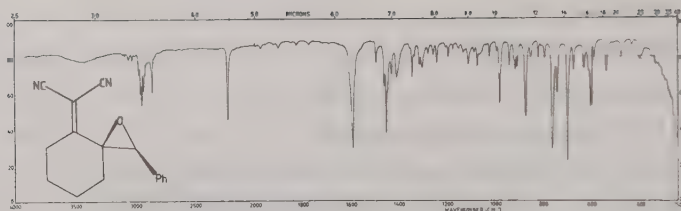


Abb. 75: IR-Spektrum von 59b

4-(E-/Z-Cyanmethylen)-2(E)-phenyl-1-oxaspiro [2,5] octan (59c/59d):

In die gerührte Suspension von 1.0 g (41.7 mmol) NaH und 50 ml trockenem Benzol werden bei 10° C 5.0 g (28.2 mmol) Cyanmethanphosphonsäure-dimethylester, gelöst in 50 ml Benzol, getropft. Nach vollständiger Zugabe wird die graugelbe Suspension noch 30 min bei Raumtemp. gerührt. Anschließend tropft man 50 ml einer benzolischen Lösung von 3.25 g (16 mmol) 54^{72,73} hinzu, hält das Reaktionsgemisch noch 1 h bei Raumtemp., gießt sodann auf 75 ml Eiswasser und wäscht die organische Phase 4mal mit 50 ml Wasser. Nach dem Trocknen über MgSO₄ isoliert man 3.86 g Rohprodukt als gelbliches Öl. Aus Ether/Hexan (9 : 1) scheiden sich bei -20° C 2.75 g der Epoxide 59c/59d in farblosen Kristallen ab. Weitere 500 mg Produkt fallen bei der schichtchromatographischen Aufarbeitung des Mutterlaugenrückstandes an, wobei auch eine Auftrennung der Isomeren gelingt (SiO₂, Benzol/Essigester (20:1), R_F-Wert von 59c : 0.40, von 59d : 0.25). Gesamtausbeute: 3.25 g (90 %) 59c/59d im Verhältnis 45 : 55.

59c : Schmp. 117° C (Ether).

IR (KBr): 3055, 2940, 2850, 2215 (CN), 1625, 1450, 870, 850, 820, 790, 750, 695 cm⁻¹.

$^1\text{H-NMR}$: Tab. 4.

$^{13}\text{C-NMR}$: Tab. 6.

MS: m/e = 225 (M^+ , 58 %), 224 (100).

$\text{C}_{15}\text{H}_{15}\text{NO}$ (225.3) Ber. C 79.97 H 6.71 N 6.22

Gef. C 80.03 H 6.78 N 6.16

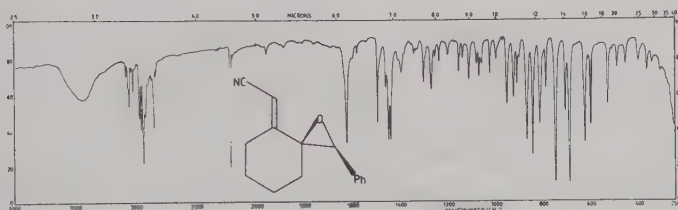


Abb. 76: IR-Spektrum von 59c

59d: Schmp. 75°C (Ether/Hexan).

IR (KBr): 3050, 2940, 2215 (CN), 1635, 1495, 875, 850, 825,

760, 700 cm^{-1} .

$^1\text{H-NMR}$: Tab. 4.

$^{13}\text{C-NMR}$: Tab. 6.

$\text{C}_{15}\text{H}_{15}\text{NO}$ (225.3) Ber. C 79.97 H 6.71 N 6.22

Gef. C 80.06 H 6.62 N 6.23

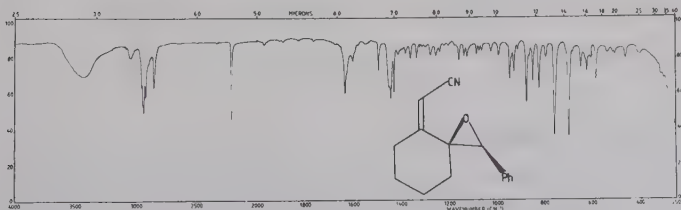


Abb. 77: IR-Spektrum von 59d

4-(E-/Z-Methoxycarbonylmethylen)-2(E)-phenyl-
1-oxaspiro [2,5] octan 59e/59f:

Zu der gut gerührten Suspension aus 1.06 g (44 mmol) NaH und 60 ml wasserfreiem Benzol tropft man bei 15° C eine Lösung von 7.3 g (40 mmol) Phosphonoessigsäuretrimethylester in 55 ml Benzol. Man rührt noch 30 min bei 20° C und fügt sodann tropfenweise eine Lösung von 3.3 g (16 mmol) 54^{72,73)} in 65 ml Benzol hinzu. Nach 2 h wird die Emulsion vorsichtig auf Eiswasser geleert, die benzolische Phase abgetrennt und 5 mal mit Wasser gewaschen, anschließend über MgSO₄ getrocknet. Nach dem Entfernen des Lösungsmittels i.Vak. nimmt man den öligen Rückstand (4 g) in Ether/Hexan auf; nach längerem Stehenlassen bei -20° C haben sich 2.60 g 59f in farblosen Kristallen abgeschieden. Nach präparativer Schichtchromatographie des Mutterlaugenrückstandes (SiO₂, Benzol/Essigester (10 : 1)) isoliert man ca. 1 g eines Gemisches aus 59e/59f im Verhältnis 3 : 2, aus welchem weitere 200 mg 59f durch Kristallisation abgetrennt werden können. Bei erneuter Chromatographie des Rückstandes unterteilt man die Zone mit dem R_F-Wert 0.4 in drei Abschnitte und isoliert nach der Elution des oberen Teils 300 mg 59e (farbloses Öl), des mittleren Teils 350 mg 59e/59f (3 : 1) und des unteren Abschnittes 75 mg 59f (farblose Kristalle). Bei -70° C scheidet sich 59e aus Ether/Hexan in farblosen Kristallen ab. Gesamtausbeute: 3.52 g (85 %) 59e und 59f im Verhältnis 1 : 5.

59e: Schmp. 38-39° C (Ether/Hexan).

IR (KBr): 3060, 2940, 2860, 1720, 1655, 1450, 1435, 1365, 1295, 1195, 1175, 1155, 1020, 880, 760, 700, 590 cm⁻¹.

¹H-NMR: Tab. 4.

¹³C-NMR: Tab. 6.

MS: $m/e = 258 (M^+, 2 \%), 199 (83), 152 (61), 78 (100)$.

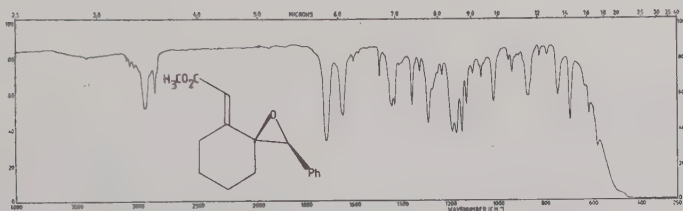


Abb. 78: IR-Spektrum von 59e

59f: Schmp. $52-53^\circ \text{C}$.

IR (KBr): 3060, 2940, 1715, 1655, 1500, 1440, 1370, 1225, 1185, 865, 705 cm^{-1} .

$^1\text{H-NMR}$: Tab. 4.

$^{13}\text{C-NMR}$: Tab. 6.

MS: $m/e = 258 (M^+, 3 \%), 227 (4), 199 (50), 152 (100), 137 (37)$.

$\text{C}_{16}\text{H}_{18}\text{O}_3$ (258.3) Ber. C 74.39 H 7.02

59e Gef. C 74.16 H 7.09

59f Gef. C 74.55 H 7.05

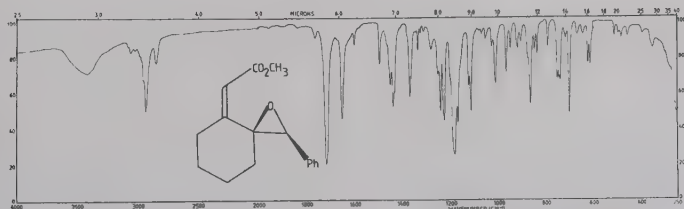


Abb. 79: IR-Spektrum von 59f

4-Dicyanmethylen-2(E)-phenyl-1-oxaspiro [2,6] nonan (60b):

Die Lösung aus 2.1 g (9.7 mmol) 55⁷²⁾ und 1.5 g (23 mmol) Malon-säuredinitril in 75 ml Methylenchlorid wird mit 15 Tropfen Piperidin versetzt und 4 h bei Raumtemp. gerührt. Danach wird in 300 ml Ether aufgenommen und je 3 mal mit 10 proz. Na₂CO₃-Lösung und Wasser gewaschen. Nach dem Trocknen über MgSO₄ und dem Entfernen des Lösungsmittels fügt man 5 ml Ethanol hinzu; bei -20° C scheiden sich 1.5 g 60b in farblosen Kristallen ab. Nach PSC des Mutterlaugenrückstandes werden weitere 300 mg 60b gewonnen. Schmp. 100-101° C (Ethanol); Gesamtausbeute 66 %.

IR (KBr): 3060, 2940, 2230 (CN), 1588, 1495, 1450, 860, 750, 700 cm⁻¹.

¹H-NMR: Tab. 4.

¹³C-NMR: Tab. 6.

MS: m/e = 264 (M⁺, 100 %), 182 (36), 181 (53), 77 (83).

C₁₇H₁₆N₂O (264.3) Ber. C 77.25 H 6.10 N 10.60

Gef. C 77.38 H 6.08 N 10.64

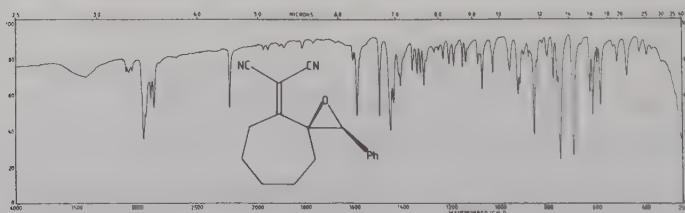


Abb. 80: IR-Spektrum von 60b

4-(E-/Z-Cyanmethylen)-2(E)-phenyl-1-oxaspiro [2,6] nonan (60c/60d):

Zu der gut gerührten Suspension von 800 mg (33 mmol) NaH in 70 ml Benzol tropft man bei 15° C unter N₂ eine Lösung von 5.4 g (30 mmol)

Cyanmethanphosphonsäure - dimethylester in 70 ml Benzol langsam hinein. Man läßt noch 30 min bei 15° C rühren und fügt dann 2.3 g (10.5 mmol) 55⁷²⁾, gelöst in 100 ml Benzol, tropfenweise hinzu. Nach 3 h wird das Reaktionsgemisch vorsichtig auf 100 ml Eiswasser geleert, die organische Phase 3 mal mit Wasser gewaschen, über MgSO₄ getrocknet und das Lösungsmittel i.Vak. entfernt. Man isoliert 2.8 g eines Rohgemisches, welches 60c und 60d im Verhältnis ca. 2:1 enthält (¹H-NMR). Aus Hexan/Ether scheiden sich bei -20° C 700 mg 60c in farblosen Kristallen ab. Aus dem verbleibenden Rohprodukt werden nach wiederholter PSC (SiO₂, Benzol/Essigester (20:1)) neben Mischfraktionen auch jeweils die reinen Isomeren 60c und 60d erhalten. Gesamtausbeute: 1.95 g (78 %) 60c und 60d im Verhältnis 2 : 1.

60c: Schmp. 69-70° C (Ether/Hexan).

IR (KBr): 3050, 2920, 2210(CN), 1615, 1448, 1310, 1210, 1075, 850, 695 cm⁻¹.

¹H-NMR: Tab. 4

¹³C-NMR: Tab. 6.

MS: m/e = 239 (M⁺, 36 %), 238 (100).

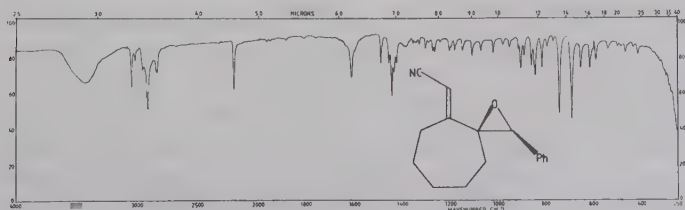


Abb. 81: IR-Spektrum von 60c

60d: Schmp. 57°C (Ether/Hexan).

IR (KBr): 3050, 2920, 2210 (CN), 1617, 1455, 1340, 1210, 1150, 960, 870, 775, 698 cm^{-1} .

^1H -NMR: Tab. 4.

^{13}C -NMR: Tab. 6.

MS: $m/e = 239 (\text{M}^+, 42\%), 238 (100)$.

$\text{C}_{16}\text{H}_{17}\text{NO}$ (239.3) Ber. C 80.30 H 7.16 N 5.85

60c: Gef. C 80.10 H 7.11 N 5.56

60d: Gef. C 80.01 H 7.04 N 5.59

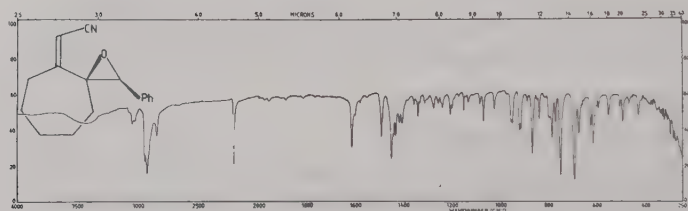


Abb. 82: IR-Spektrum von 60d

Darstellung der Cyanmethylen-cycloalkane 63-65

In die gerührte Suspension von 0.32 g (13.3 mmol) NaH und 20 ml trockenem Benzol werden bei 10°C 2.1 g (12.0 mmol) Cyanmethanphosphonsäure-dimethylester, gelöst in 20 ml Benzol, getropft. Nach vollständiger Zugabe wird die graugelbe Suspension noch 30 min bei Raumtemp. gerührt. Anschließend tropft man 20 ml einer benzolischen Lösung von 10 mmol des jeweiligen Cycloalkanons hinzu. Man erhält das Reaktionsgemisch 2 h (Cyclopentanon und Cyclohexanon) bzw. 4 h (Cycloheptanon) bei Raumtemp., gießt sodann auf 50 ml Eiswasser und wäscht die organische Phase 4 mal mit 30 ml Wasser. Nach dem Trocknen über MgSO_4 isoliert man das Roh-

produkt jeweils als gelbliches Öl und reinigt es durch Destillation am Wasserstrahlvakuum (Sdp.: 100-106° C/11 Torr). Die Ausbeuten (nicht optimiert) betragen ca. 60-70 %.

Gasphasenpyrolyse von 44a

350 mg 44a (2.05 mmol, 26 % 44d) werden in 20 ml wasserfreiem Benzol gelöst und bei 300° C pyrolysiert. Das Pyrolysat wird bei -20° C in einer Kühlfalle aufgefangen und vom Lösungsmittel befreit. Es verbleiben 280 mg Rohprodukt als hellbraunes Öl, das nach ¹H-NMR-spektroskopischer Analyse aus den beiden Produkten 69a und 69b im Verhältnis 74 : 26 besteht. Durch PSC auf Kieselgel mit Benzol/Essigester 20:1 wird das Pyrolysat gereinigt. Man isoliert 64 mg 69b (R_F = 0.55) und 181 mg 69a (R_F = 0.35). Ausb.: 70.0 %. Das Produktverhältnis (Mittelwert; s.Tab. 28) für die Umlagerung von 44a beträgt 69a/69b = 91.5: 8.5.

Gasphasenpyrolyse von 44b

300 mg 44b (1.75 mmol, mit 17 % 44c verunreinigt) werden in 20 ml wasserfreiem Benzol bei 320° C pyrolysiert. Das Pyrolysat wird bei -20° C aufgefangen. Nach dem Entfernen des Lösungsmittels verbleiben 250 mg braunes Öl, dessen ¹H-NMR-Spektrum vollständigen Umsatz zu den beiden Dihydrofuranen 69a und 69b zeigt (69a : 69b = 36 : 64). Durch PSC auf Kieselgel mit Benzol/Essigester 20:1 wird das Pyrolysat gereinigt. Man isoliert 140 mg 69b (R_F = 0.55) und 78 mg 69a (R_F = 0.35). Beide Produkte fallen als Öl an und liessen sich bisher nicht kristallisieren. Ausb.: 72.6 %. Das Produktverhältnis (Mittelwert; s.Tab. 29) für die Umlagerung von 44b beträgt 69a/69b = 20:80.

Tab. 28: Das Verhältnis von 69a/69b bei der Gasphasen-
pyrolyse von 44a (300° C).

Versuch	Vinylloxirane		Pyrolysat			
	<u>44a</u>	<u>44d</u>	<u>69a</u>	<u>69b</u>	<u>69a</u>	<u>69b</u> ^{a)}
1	74	26	74	26	69	5
2	72	28	70	30	65	7

a) Korrektur unter der Annahme, daß 44d die gleich Produkt-
verteilung aufweist wie 44b.

Tab. 29: Das Verhältnis von 69a/69b bei der Gasphasen-
pyrolyse von 44b (320° C).

Versuch	Vinylloxirane		Pyrolysat			
	<u>44b</u>	<u>44c</u>	<u>69a</u>	<u>69b</u>	<u>69a</u>	<u>69b</u> ^{a)}
1	83	17	35.5	64.5	18.5	64.5
2	85	15	29.5	70.5	14.5	70.5

a) Korrektur unter der Annahme, daß 44c zu 100 % 69a ergibt.

cis-2-Phenyl-2,3-dihydrofuran-3-carbonitril (69a)

IR (Film): 3060, 2930 (CH), 2235 (CN), 1615 (C=C),
1493, 1452, 1140, 1060 cm⁻¹.

¹H-NMR (CDCl₃, 60 MHz) : siehe Abb. 23.

MS (70 eV): e/m = 171 (M⁺, 6), 143 (100).

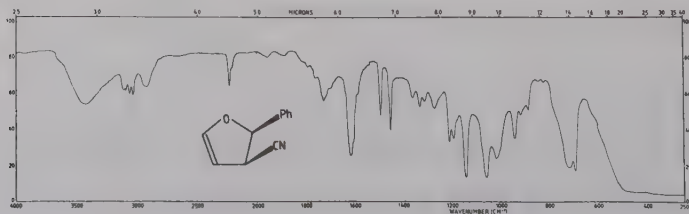


Abb. 83: IR-Spektrum von 69a

trans-2-Phenyl-2,3-dihydrofuran-3-carbonitril (69b)

IR (Film): 3068, 3040, 2930 (CH), 2240, 2220 (CN),
1620 (C=C), 1495, 1455, 1145, 1065 cm^{-1} .

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 90 MHz): siehe Abb. 24.

MS (70 eV): $e/m = 171$ (M^+ , 33), 143 (100).

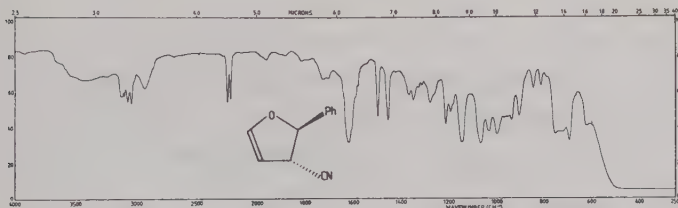


Abb. 84: IR-Spektrum von 69b

Pyrolyse von 44a und 44b in D_5 -Brombenzol bei 180.0°C .

a) Die zur Pyrolyse eingesetzte Probe von 44a (60 mg) enthält 17 % 44d. Aufgrund des unsauberen Pyrolyseverlaufs ist eine quantitative $^1\text{H-NMR}$ -spektroskopische Auswertung der Thermolyse nicht möglich. Folgende qualitative Aussagen sind möglich:

- 1) Nach 20 h beträgt der Umsatz ca. 95 %.
- 2) Sowohl $^1\text{H-NMR}$ -spektroskopisch wie auch dünnschichtchromatographisch ist nur 63a identifizierbar.

b) Die zur Pyrolyse eingesetzte Probe von 44b (70 mg) enthält 12.5 % 44c. Als Standard dient Hexamethyldisiloxan. Nach 48 h ist 44b $^1\text{H-NMR}$ -spektroskopisch gerade noch nachweisbar (3 %). Die Reaktion ist mit starker Polymerisation verbunden, eine quantitative Halbwertszeitbestimmung ist somit nicht möglich. Als grobe Angabe ist die Halbwertszeit zu $t_{1/2} = 9.5$ h anzunehmen (48 h : 3 % 58b). Die PSC des Pyrolysates (SiO_2 ; Benzol/Essigester 20 : 1)

liefert nach Elution des Bereiches von $R_F = 0.1$ bis $R_F = 0.7$ ein Gemisch von 69a und 69b im Verhältnis 60 : 40.

trans-2-Phenyl-3,4-trimethylen-2,3-dihydrofuran-3-carbonitril (73).

1) Darstellung durch Pyrolyse von 49a:

150 mg 49a (0.7 mmol) werden in einer benzolischen Lösung (15 ml) bei 300° C durch das Pyrolyserohr getropft. Die dickschicht-chromatographische Reinigung des Pyrolysates (145 mg; SiO₂, Benzol/Essigester 20 : 1) ergibt 55 mg 73 ($R_F = 0.55$), 25 mg 49a ($R_F = 0.45$), 7 mg 49b ($R_F = 0.4$) zusammen mit 7 mg eines Gemisches aus 74a,b und weiteren Produkten.

Umsatz: 78.7 %; Ausbeute an Umlagerungsprodukten: 52.5 %;

Ausbeute an 73 : 46.5 %.

2) Darstellung durch die Pyrolyse von 49b:

211 mg 49b (1.00 mmol) werden in 15 ml wasserfreiem Benzol wie unter 1) pyrolysiert. Man isoliert 200 mg Rohprodukt. Die chromatographische Aufarbeitung (siehe oben) ergibt vier Fraktionen ($R_F = 0.6, 0.55, 0.50$ und 0.3). Die Eluate der oberen zwei Zonen (5 mg) sind Gemischfraktionen nicht identifizierbarer Produkte und werden verworfen. Die Zone mit $R_F = 0.5$ (112 mg) besteht aus 73, 49a und 49b im Verhältnis 55 : 34 : 11. Zusammen mit weiteren 9 mg 49b ($R_F = 0.3$)[†] ergeben sich folgende Produktverhältnisse:

62 mg 73 (Ausb.: 40.8 % (bezog. auf umgesetztes 49b));

38 mg 49a und 21 mg 49b (Umsatz: 72.0 %).

73: IR (Film): 3060, 3030, 2950 (CH), 2225, 2200 (CN),

1665 (C=C), 1492, 1450, 1085, 1060, 750, 698 cm⁻¹.

¹H-NMR (CDCl₃, 90 MHz): siehe Abb. 25.

MS (70 eV): e/m = 211 (M⁺, 13), 182 (100).

†) Diese Zone enthält ca. 4 mg 74a/74b.

Analyse: $C_{14}H_{13}NO$ (211.25) Ber. 79.59 H 6.20 N 6.63

Gef. 79.27 H 6.04 N 6.68

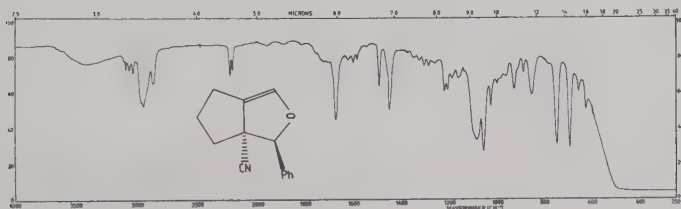


Abb. 85: IR-Spektrum von 73

cis-2-Phenyl-3,4,5,6-tetrahydro-2H-cyclopenta [b] furan-3-carbonitril (76c) und die Spirocyclopropylketone 79,80,81:

Das bei 280° C aus 200 mg (0.94 mmol) 58c erhaltene Pyrolysat liefert bei der präp.Schichtchromatographie (SiO₂, Benzol/Essigester (20 : 1)) neben dem Dihydrofuran 76c als Hauptprodukt (R_F 0.50, 100 mg (50 %)) die Spirocyclopropylketone 79 (R_F = 0.40, 20 mg (10 %)), 81 (R_F = 0.30, 5 mg (2.5 %)) und 80 (R_F = 0.20, 10 mg (5 %)).

76c (farbloses Öl):

IR (Film): 3035, 2945, 2240 (CN), 1705 (C=C), 1495, 1450, 1370, 1225, 695 cm⁻¹.

¹H-NMR: Tab. 13.

MS: m/e = 211 (M⁺, 60 %), 182 (31), 167 (15), 156 (30), 129 (100), 105 (5).

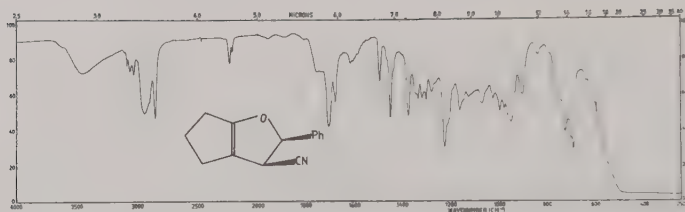


Abb. 86: IR-Spektrum von 76c

79 (farbloses Öl):

IR (Film): 3080, 2990, 2920, 2260 (CN), 1745 (C=O), 1505, 1450, 1405, 1280, 1200, 735, 698 cm^{-1} .

$^1\text{H-NMR}$: Abb. 39.

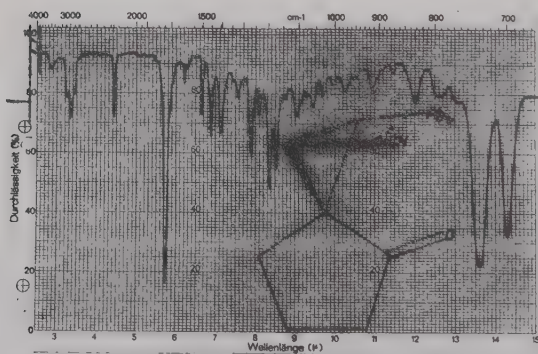


Abb. 87: IR-Spektrum von 79

80 (farbloses Öl):

IR (Film): 3070, 3000, 2900, 2260 (CN), 1750 (C=O), 1505, 1450, 1408, 1330, 1212 cm^{-1} .

$^1\text{H-NMR}$: Abb. 40

MS: m/e = 211 (M^+ , 50 %), 183 (31), 172 (19), 171 (27), 168 (15), 156 (40), 149 (100), 141 (27), 129 (38), 128 (35), 115 (65), 105 (56), 91 (54), 77 (42), 57 (46), 55 (86).

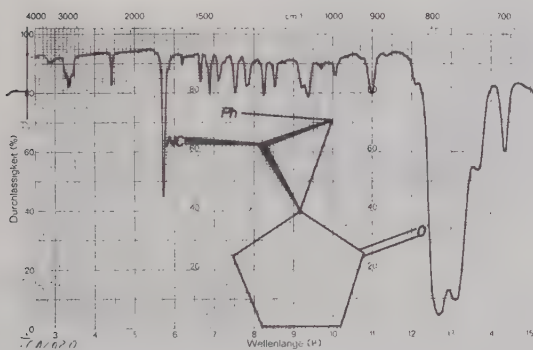


Abb. 88: IR-Spektrum von 80

81 (farbloses Öl):

IR (Film): 3050, 2990, 2900, 2260 (CN), 1750 (C=O), 1455, 1412, 1216 cm^{-1} .

$^1\text{H-NMR}$: Abb. 39.

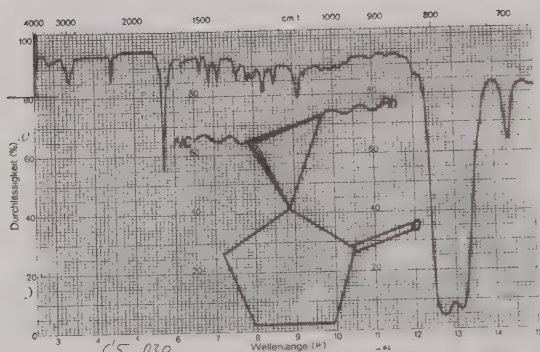


Abb. 89: IR-Spektrum von 81

trans-2-Phenyl-3,4,5,6-tetrahydron-2H-cyclopenta [b] furan-3-carbonitril (76d).

Das bei 280° C aus 153 mg (0.73 mmol) 58d erhaltene Rohprodukt liefert nach analoger Aufarbeitung wie bei 58c die folgenden Verbindungen: $R_F = 0.60$, 83 mg (54 %) 76d ; $R_F = 0.40$, 8 mg (5 %) 79; $R_F = 0.30$, 7 mg (5 %) 81; $R_F = 0.20$, 4 mg (2.5 %) 80.

76d (farbloses Öl):

IR (Film): 3030, 2950, 2235 (CN), 1705 (C=C), 1495, 1450, 1375, 1225, 755, 695 cm^{-1} .

¹H-NMR: Tab. 13.

MS: $m/e = 211$ (M^+ , 100 %), 182 (60), 167 (29), 156 (67), 155 (27).

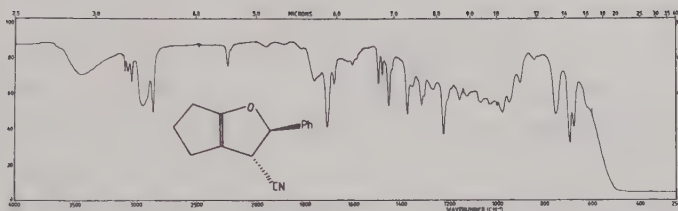


Abb. 90: IR-Spektrum von 76d

2-Phenyl-2,3,4,5,6,7-hexahydrobenzofuran (77a)

Das bei 325° C aus 25 mg (0.12 mmol) 59a erhaltene Rohprodukt ergibt nach schichtchromatographischer Auftrennung ca. 15 mg eines Gemisches aus 77a und 59a im Verhältnis ca. 2 : 1. Wegen der geringen zur Verfügung stehenden Substanzmenge wurde keine weitergehende Reinigung vorgenommen; ¹H-NMR-Daten vgl. Tab. 13.

2-Phenyl-2,3,4,5,6,7-hexahydrobenzofuran-3,3-dicarbonitril (77b)

Das bei 325° C aus 150 mg (0.60 mmol) 59b erhaltene Pyrolysat (145 mg) liefert bei der präp. Schichtchromatographie (SiO₂, Benzol/Essigester (10 : 1)) als einziges monomolekulares Produkt 104 mg (70 %) 77b (R_F 0.60); farblose Kristalle aus Ether/Hexan bei -70° C, Schmp. 69-71° C.

IR (KBr): 3060, 3030, 2950, 2240 (CN), 1705 (C=C), 1495, 1455, 1350, 1225, 1195, 1155, 1010, 880, 770, 710 cm⁻¹.

¹H-NMR: Tab. 13.

MS: m/e = 250 (M⁺, 100 %).

C₁₆H₁₄N₂O (250.3) Ber. C 76.78 H 5.64 N 11.19

Gef. C 76.52 H 5.35 N 11.26

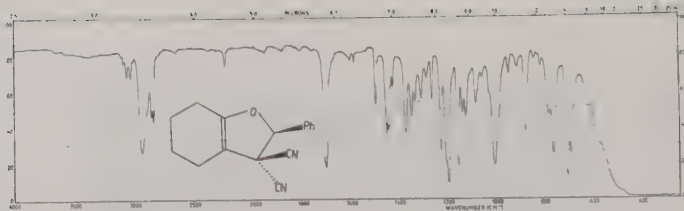


Abb. 91: IR-Spektrum von 77b

cis-2-Phenyl-2,3,4,5,6,7-hexahydrobenzofuran-3-carbonitril (77c)

Das bei 325° C aus 370 mg (1.64 mmol) 59c erhaltene Rohprodukt (345 mg) liefert nach präp. Schichtchromatographie (SiO₂, Benzol/Essigester (20 : 1)) 25 mg (7 %) 77d (R_F 0.55; physikalische Daten s.u.) und 226 mg (61 %) 77c (R_F 0.40). 77c scheidet sich aus Ether/Hexan in farblosen Kristallen ab ; Schmp. 106° C.

IR (KBr): 3060, 2935, 2212 (CN), 1710 (C=C), 1625, 1495, 1450, 1200, 975, 750, 695 cm⁻¹.

¹H-NMR: Tab. 13.

MS: m/e = 225 (M⁺, 64 %), 224 (100), 196 (11), 181 (6), 169 (6), 154 (6), 129 (10), 91 (11), 77 (8).

C₁₅H₁₅NO (225.3) Ber. C 79.97 H 6.71 N 6.22

Gef. C 79.87 H 6.48 N 6.12

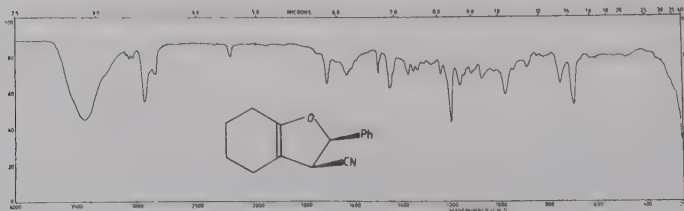


Abb. 92: IR-Spektrum von 77c

trans-2-Phenyl-2,3,4,5,6,7-hexahydrobenzofuran-3-carbonitril (77d).

Aus dem bei 325° C aus 450 mg (2.00 mmol) 59d erhaltenen Pyrolysat erhält man nach präp. Schichtchromatographie (SiO₂, Benzol/Essigester (20 : 1)) 18 mg (4 %) 59d (R_F 0.25), 10 mg (2 %) 77c (R_F 0.40) und 275 mg (61 %) 77d (R_F 0.50); das Dihydrofuran 77d fällt als farbloses Öl an.

IR (Film): 3060, 3030, 2930, 2235 (CN), 1710 (C=C), 1450, 1200, 885, 750, 694 cm⁻¹.

¹H-NMR: Tab. 13.

MS: m/e = 225 (M⁺, 70 %), 224 (100), 196 (15).

C₁₅H₁₅NO (225.3) Ber. C 79.97 H 6.71 N 6.22

Gef. C 79.87 H 6.58 N 5.89

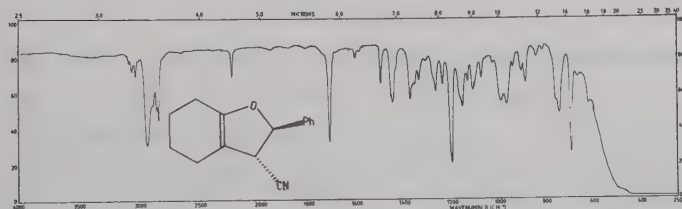


Abb. 93: IR-Spektrum von 77d

cis-2-Phenyl- 2,3,4,5,6,7-hexahydrobenzofuran-3-carbonsäure-methylester (77e)

Das bei 325° C aus 320 mg (1.24 mmol) des Gemisches von 59e und 59f (86 : 14) erhaltene Pyrolysat (265 mg) ergibt nach zweimaliger schichtchromatographischer Auftrennung (SiO₂, Benzol/Essigester (20 : 1)) neben einer zur Charakterisierung ausreichenden Menge des Dihydrofurans 77e Gemische aus 77e und 77f verschiedener Zusammensetzung. Unter Berücksichtigung der Reaktionsprodukte von

59f (s.u.) beträgt die Ausbeute der im Verhältnis 95 : 5 gebildeten Isomeren 77e/77f 54 %.

77e:

IR (Film): 3060, 3030, 2930, 1735 (C=O/C=C), 1492, 1450, 1430, 1200, 980, 765, 745, 695 cm^{-1} .

$^1\text{H-NMR}$: Tab. 13.

MS: m/e = 258 (M^+ , 19 %), 199 (100), 78 (60).

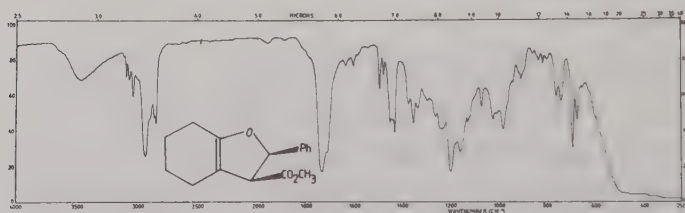


Abb. 94: IR-Spektrum von 77e

trans-2-Phenyl-2,3,4,5,6,7-hexahydrobenzofuran-3-carbonsäuremethylester (77f).

Das bei 325° C aus 300 mg (1.16 mmol) 59f anfallende Rohgemisch liefert nach präp. Schichtchromatographie (SiO_2 , Benzol/Essigester (20 : 1)) 155 mg 77f (R_F 0.40) sowie 16 mg eines 2 : 1 -Gemisches aus 59f und 77e (daneben wird $^1\text{H-NMR}$ -spektroskopisch ca. 1 % Benzaldehyd nachgewiesen). Bei 96 % Umsatz beträgt die Gesamtausbeute an 77f/77e (rel. Verhältnis 97 : 3) 55 %.

77f:

IR (Film): 3030, 2930, 1735 (C=O), 1705 (C=C), 1495, 1400, 1200, 985, 780, 755, 695 cm^{-1} .

$^1\text{H-NMR}$: Tab. 13

MS: $m/e = 258$ (M^+ , 25 %), 199 (100), 170 (21), 157 (38), 141 (33), 129 (57), 115 (47), 105 (46), 91 (78), 77 (32).

$C_{16}H_{18}O_3$ (258.3) Ber. C 74.39 H 7.02

Gef. C 74.31 H 6.95

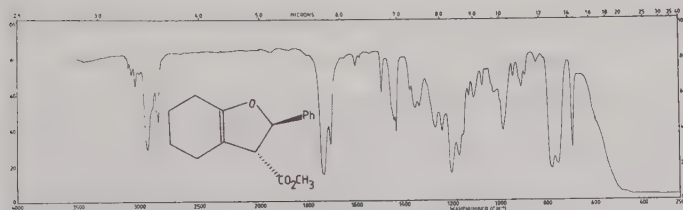


Abb. 95: IR-Spektrum von 77f

2-Phenyl-3,4,5,6,7,8-hexahydro-2H-cyclohepta [b] furan-
3,3-dicarbonitril (78b)

Bei der Kurzzeitpyrolyse von 150 mg (0.57 mmol) 60b bei 325°C wird nach schichtchromatographischer Aufarbeitung 120 mg (80 %) 78b (R_F 0.55) als einziges definiertes Produkt gewonnen.

Schmp. 79.5°C (Ether/Hexan).

IR (KBr): 3060, 2950, 2860, 2230 (CN), 1590, 1495, 1450, 865, 755, 700 cm^{-1} .

$^1\text{H-NMR}$: Tab. 13.

MS: $m/e = 264$ (M^+ , 100 %), 235 (26), 221 (21), 181 (75), 105 (66), 76 (55).

$C_{17}H_{16}N_2O$ (264.3) Ber. C 77.25 H 6.10 N 10.60

Gef. C 77.16 H 5.75 N 10.52

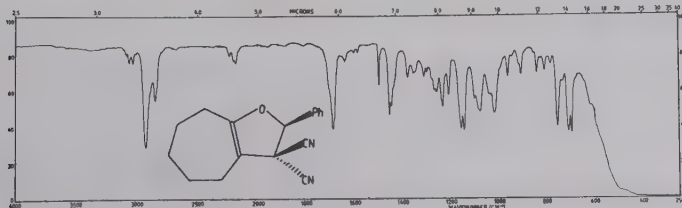


Abb. 96: IR-Spektrum von 78b

cis-2-Phenyl-3,4,5,6,7,8-hexahydro-2H-cyclohepta [b] furan-3-carbonitril (78c).

Das bei 325° C aus 190 mg (0.8 mmol) 60c isolierte Pyrolysat liefert nach schichtchromatographischer Auftrennung (SiO₂, Benzol/Essigester (20 : 1)) 113 mg (60 %) 78c und 12 mg (6 %) 78d (physikalische Daten von 78d s.u.)

78c: Schmp. 58-59° C (Ether/Hexan).

IR (KBr): 3030, 2920 (CN), 2225, 1695 (C=C), 1495, 1450, 1170, 745, 695 cm⁻¹.

¹H-NMR: Tab. 13.

MS: m/e = 239 (M⁺, 66 %), 238 (100), 210 (7), 129 (15), 115 (10), 91 (11), 76 (10).

C₁₆H₁₇NO (239.3) Ber. C 80.30 H 7.16 N 5.85

Gef. C 80.30 H 7.29 N 5.79

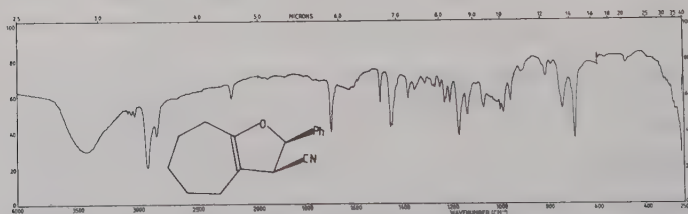


Abb. 97: IR-Spektrum von 78c

trans-2-Phenyl-3,4,5,6,7,8-hexahydro-2H-cyclohepta [b] furan-3-carbonitril (78d)

Das bei 325° C aus 150 mg (0.63 mmol) 60d erhaltene Rohgemisch ergibt nach schichtchromatographischer Auftrennung (SiO₂, Benzol/Essigester (20 : 1)) das trans-Dihydrofuran 78d (farbloses Öl) als einziges Reaktionsprodukt (90 mg, 60 %).

IR (CCl₄): 3050, 2950, 2880, 2250 (CN), 1700 (C=C), 1400, 1170, 1060, 695 cm⁻¹.

¹H-NMR: Tab. 13.

MS: m/e = 239 (M⁺, 75 %), 238 (100), 210 (6), 183 (6), 170 (11), 119 (25), 117 (25).

C₁₆H₁₇NO (239.3) Ber. C 80.30 H 7.16 N 5.85

Gef. C 80.22 H 7.16 N 5.47

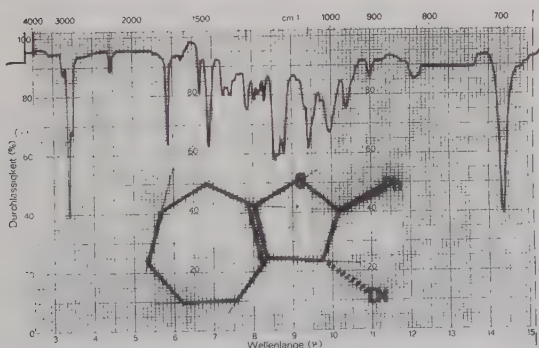


Abb. 98: IR-Spektrum von 78d

cis-5-(2'-Cyano-1'-cyclopentenyl)-2-phenyl-2,5-dihydro-
-3,4-furandicarbonsäure-dimethylester (137)

150 mg 49a (0.7 mmol) und 500 mg ADM (3.5 mmol) werden in 3 ml Brombenzol für 7 h bei 160° C gehalten. Nach dem Abkühlen wird ADM und das Brombenzol am Vakuum entfernt. Der Rückstand wird auf einer SiO₂-Platte mit Benzol/Essigester 10 : 1 chromatographiert. Man isoliert 103 mg 137 (R_F = 0.45), das aus n-Hexan/Ether zur Kristallisation gebracht wird. Ausb.: 41.0 %.

Schmp. 108-110° C (Hexan/Ether)

IR (KBr): 3070, 3040, 2960, 2870 (CH), 2220 (CN), 1740, 1715 (C=O), 1665 (C=C), 1440, 1335, 1255, 1010, 965, 690 cm^{-1} .

$^1\text{H-NMR}$ (C_6H_6 , 60 MHz): siehe Abb. 42.

MS (70 eV): $e/m = 353$ (M^+ , 100).

Analyse: $\text{C}_{20}\text{H}_{19}\text{NO}_5$ (353.38) Ber. C 67.98 H 5.42 N 3.96

Gef. C 67.91 H 5.30 N 3.83

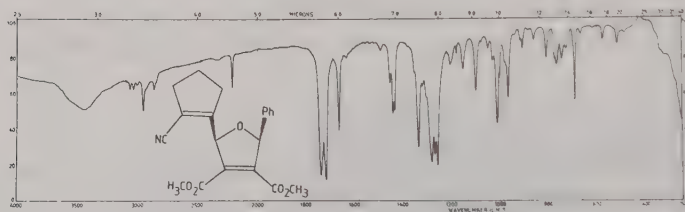


Abb. 99: IR-Spektrum von 137

trans-5-(2'-Cyano-1'-cyclopentenyl)-2-phenyl-2,5-dihydro-3,4-furandicarbonsäure-dimethylester (138).

cis-5-(2'-Cyano-1'-cyclopentenyl)-2-Phenyl-2,3-dihydro-3,4-furandicarbonsäure-dimethylester (139).

350 mg cis-Epoxid 49b (1.66 mmol) und 2.35 g ADM (16.6 mmol) werden in 10 ml Brombenzol gelöst und nach Entgasen der Lösung für 8 h bei 160°C gehalten. Nach dem Abkühlen wird das Lösungsmittel und das überschüssige ADM bei 0.01 Torr entfernt und der Rückstand auf Kieselgel dickschichtchromatographisch mit Benzol/Essigester 5 : 1 getrennt. Man isoliert 124 mg 49b ($R_F = 0.65$) und 100 mg eines Gemisches aus den beiden Addukten 137 und 138 mit wenig Folgeprodukt 139 ($R_F = 0.50$). Eine Rechromatographie dieser Fraktion liefert 10 mg 138 ($R_F = 0.30$) und 70 mg eines

6 : 4-Gemisches von 137 und 138. Hieraus isoliert man 35 mg 137 durch Kristallisation aus Ether/Hexan bei -20°C . Eine vollständige Reindarstellung von 138 wie auch 139 ließ sich nicht erreichen. Aus diesem Grund beschränkt sich die Charakterisierung auf die ^1H -NMR-Daten und die Massenbestätigung mittels eines MS.

Umsatz: 64.5 %; Ausbeute an 137-139 : 21.5 %.

Verhältnis 137 : 138 = 6.4

138:

^1H -NMR (CDCl_3 , 360 MHz): siehe Abb. 43

MS (70 eV): $e/m = 353$ (M^+ , 6), 277 (100).

139:

^1H -NMR (CDCl_3 , 360 MHz): siehe Abb. 44.

MS (70 eV): $e/m = 353$ (M^+).

Umsetzung von 59b mit Fumarsäure-dimethylester (FDM):

Das Gemisch aus 250 mg (1.0 mmol) 59b und 1.45 g (10.0 mmol) FDM wird in einem abgeschmolzenen Glasrohr 2.5 h auf 147°C erhitzt. Überschüssiger FDM wird durch Sublimation bei 60°C / 0.01 Torr entfernt und der ölige Rückstand schichtchromatographisch aufgetrennt (SiO_2 , Benzol/Essigester (10 : 1)). Man erhält 102 mg (40 %) 77b ($R_F = 0.50$) und 135 mg einer Fraktion ($R_F = 0.25$), die 145a und 145b im Verhältnis ca. 10 : 1 enthält (Gesamtausbeute: 34 %). Aus Ether/Hexan scheidet sich 145a in farblosen Kristallen ab; Schmp. $94-95^{\circ}\text{C}$. 145b wurde nicht rein isoliert.

145a:

IR (KBr): 3040, 2950, 2230 (CN), 1740, 1730, 1600, 1450, 1435, 760, 700 cm^{-1} .

^1H -NMR: Abb. 45.

^{13}C -NMR (CDCl_3): = 176.55 (C-6), 171.93 (C=O), 137.34 (s-Ph),

128.89 (p-Ph), 128.50 und 127.51 (o-,m-Ph), 88.70 (C-5), 84.7 (C'-1), 82.64 (C-2), 56.00 (C-3/C-4), 52.82 (OCH₃), 38.8 (C-10), 34.81 (C-7), 27.70 (C-8), 22.80 (C-9); Signale der CN-Gruppen zu wenig intensiv.

MS: m/e = 394 (M⁺, 9 %), 178 (100).

C₂₂H₂₂N₂O₅ (394.4) Ber. C 66.99 H 5.62 N 7.10

Gef. C 67.02 H 5.44 N 7.05

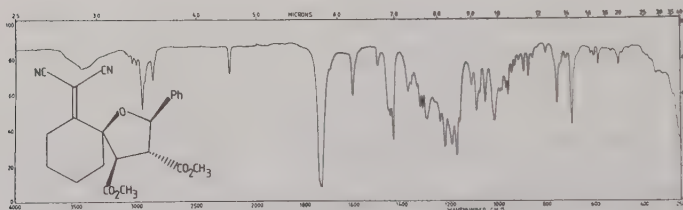


Abb. 100: IR-Spektrum von 145a

Umsetzung von 60b mit Fumarsäure-dimethylester (FDM).

Das Gemisch aus 215 mg (0.8 mmol) 60b und 1.20 g (8.5 mmol) FDM wird in einem abgeschmolzenen Glasrohr 2.2 h auf 160° C erhitzt. Nach analoger Aufarbeitung wie bei 59b isoliert man 105 mg (50 %) 78b (R_F 0.50) sowie 95 mg eines ca. 10 : 1-Gemisches aus 146a und 146b (Gesamtausbeute: 31 %). Aus Ether/Hexan scheidet sich 146a in farblosen Kristallen ab; Schmp. 124-125° C. 146b wurde nicht rein isoliert.

146a:

IR (KBr): 3030, 2940, 2220 (CN), 1740, 1725, 1625, 1590, 1435, 770, 760, 695 cm⁻¹.

¹H-NMR: Abb. 46.

MS: m/e = 408 (M⁺, 2 %), 178 (100).

$C_{23}H_{24}N_2O_5$ (408.4) Ber. C 67.63 H 5.92 N 6.86

Gef. C 67.67 H 5.87 N 6.82

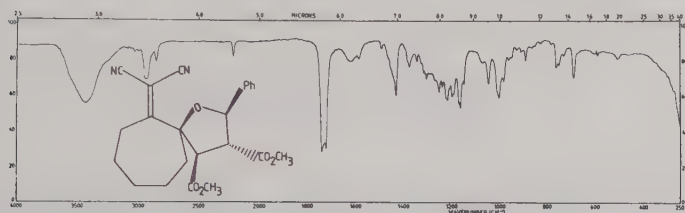


Abb. 101: IR-Spektrum von 146a

trans-2-Phenyl-cyclopropanecarbaldehyd-dimethylacetal (166)

Eine etherische Lösung von 3.3 g trans-Zimtaldehyd-dimethylacetal (25 ml) wird mit ca. 20 mg Pd(II)acetat versetzt und auf 0° C abgekühlt. Zu dieser Lösung tropft man bei 0° C die Hälfte einer etherischen Diazomethanlösung, die aus 20.0 g Diazal (90 mmol) hergestellt wird. Nach Zugabe von weiteren 20 mg Katalysator wird auch die zweite Hälfte hinzugetropft. Danach rührt man noch 0.5 h bei 0° C, filtriert die Lösung und entfernt das Lösungsmittel. Durch Destillation des öligen Rückstandes isoliert man 1.8 g 166 (Ausb.: 51 %).

Sdp. 60° C/0.01 Torr.

IR (Film): 3030, 2940 (CH), 1605, 1500, 1465, 1355, 1115, 1055, 755, 700 cm^{-1} .

^1H -NMR (CCl_4 , 60 MHz): = 2.7 - 3.2 (m, 5H, Phenyl), 5.71 (d, 4-H, $J_{4,2} = 4$ Hz), 6.75 (s, 6H, OCH_3), 7.85-8.25 (m, 1-H), 8.5-9.35 (m, 2-H und 3-H/3'-H) (Abb. 102).

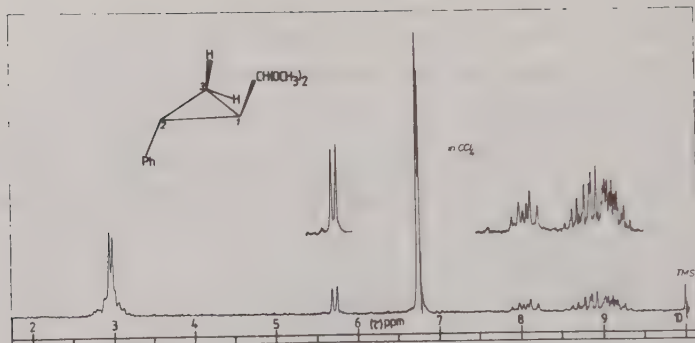


Abb. 102: ^1H -NMR-Spektrum von 166 (60 MHz, CCl_4)

Analyse: $\text{C}_{12}\text{H}_{16}\text{O}_2$ (192.25) Ber. C 74.96 H 8.39

Gef. C 75.08 H 8.58

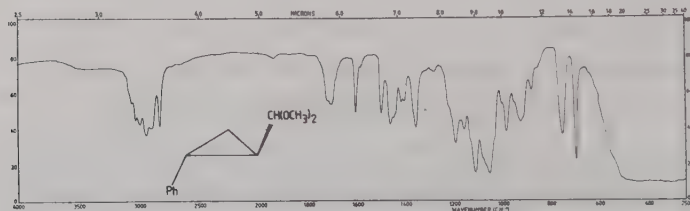


Abb. 103: IR-Spektrum von 166

trans-1-Hydroxymethyl-2-phenyl-cyclopropan (164a)

23.7 g 163a (125 mmol) ^{151a)} werden in 100 ml wasserfreiem Ether gelöst und zu einer Suspension von 16.0 g LiAlH_4 (420 mmol) in 200 ml wasserfreiem Ether bei Raumtemp. unter Rühren langsam zuge-
tropft. Die Mischung wird über Nacht gerührt und anschließend noch
1 h am Rückfluß gehalten. Dann wird auf 0°C abgekühlt und unter
Rühren werden langsam 70 ml Essigester zuge-
tropft; die Lösung kommt dabei zum schwachen Sieden. Danach gibt man langsam 125 ml
6 N Salzsäure zu. Die organische Phase wird abgetrennt, die wässrige
Phase mit NaCl gesättigt und mit je 100 ml Ether fünfmal extrahiert.

Die vereinigten organischen Phasen werden mit gesättigter NaHCO_3 -Lösung neutralisiert und über MgSO_4 getrocknet. Nach dem Abdampfen des Ethers wird das verbleibende Rohprodukt destilliert. Man erhält 11.1 g 164a (Ausb. 67 %). Sdp. $96^\circ \text{C}/0.01 \text{ Torr}$ (vgl. Lit. 151c).

cis-1-Hydroxymethyl-2-phenyl-cyclopropan (164b)

12.0 g 163b (68 mmol)^{151a}, zu etwa 20 % mit 163a verunreinigt, werden mit 10.0 g LiAlH_4 (300 mmol) in Ether, unter den sonst gleichen Bedingungen wie bei der Darstellung von 164a, zu 164b reduziert. Das Rohprodukt wird mehrfach über eine Vigreux-Kolonne destilliert. Bei der dritten Destillation isoliert man insgesamt 5.3 g Alkohol; die erste Fraktion (2.9 g) ist zu mehr als 90 % rein, die zweite Fraktion (1.9 g) enthält weniger als 20 % 164a und die dritte Fraktion (400 mg) ist mit 40 % 164a verunreinigt. Mit der ersten Fraktion wird weitergearbeitet.

Ausbeute(nach 3 Destillationen): 53 %.

Sdp. (1.Fraktion): $91^\circ \text{C}/0.01 \text{ Torr}$ (vgl. Lit. 151c).

trans-2-Phenyl-cyclopropan-carbaldehyd (161a)

A) Darstellung von 161a durch Hydrolyse von 166.

2.0 g 166 (10.4 mmol) werden in 50 ml Ether gelöst und mit 20 ml 20 %iger Salzsäure für 5 min bei Raumtemp. gerührt. Die ätherische Phase wird abgetrennt, mit Wasser, gesättigter NaHCO_3 -Lösung und Wasser gewaschen sowie über MgSO_4 getrocknet. Man isoliert 1.8 g 161a, das direkt für die Kondensationen eingesetzt werden kann.

B) Darstellung von 161a durch Oxidation des Alkohols 164a

Zu einer Suspension von 23.6 g Pyridiniumchlorochromat (11.0 mmol) in 200 ml wasserfreiem Methylenchlorid werden unter Rühren 11.0 g

164a (74.0 mmol) in 100 ml Methylenchlorid getropft. Nach vollständiger Zugabe wird 2 h bei Raumtemp. gerührt. Die Suspension wird schwarz-braun. Nun werden 400 ml Ether zugetropft, dabei bildet sich ein brauner Niederschlag. Dieser wird abfiltriert und der im Reaktionsgefäß verbleibende schwarze, teerige Rückstand wird dreimal mit 100 ml Ether gewaschen. Die Etherlösungen werden vereinigt und über eine kurze Kieselgelsäule filtriert. Das Lösungsmittel wird abgedampft und das verbleibende Rohprodukt wird durch Destillation gereinigt. Man isoliert 8.7 g 161a (79 %). Sdp. 56-57° C/0.01 Torr; (vgl. Lit. 97b)
IR- und ¹H-NMR-Daten der Produkte aus A) und B) stimmen untereinander und mit den Literaturdaten^{97b)} überein.

cis-2-Phenyl-cyclopropan-carbaldehyd (161b)

2.1 g cis-Alkohol 164b (14.2 mmol) werden in 30 ml Methylenchlorid gelöst und bei Raumtemp. unter Rühren langsam zu einer Suspension 4.5 g Pyridiniumchlorochromat (21.0 mmol) getropft. Man rührt 2 h bei Raumtemp. Danach werden 200 ml Ether auf die Suspension gegeben. Es kommt zu einer braunen Trübung. Die Lösung wird filtriert, der schwarze, teerige Rückstand wird mit 200 ml Ether gewaschen. Der Waschether und das Filtrat werden vereinigt und über eine kurze Kieselgelsäule filtriert. Nach dem Eindampfen werden 1.9 g 161b isoliert, die ohne vorherige Destillation zur Kondensation eingesetzt werden.

trans-2- [2' (E) - (Methoxycarbonyl)vinyl] -1-phenyl-cyclopropan (167a)

1.5 g Aldehyd 161a (10.3 mmol) werden zusammen mit 1.1 g Malonsäure (10.6 mmol) in 60 ml Pyridin gelöst. Man gibt 10 Tropfen Piperidin zu und erhitzt die Lösung für 1 h am Rückfluß. Danach läßt man abkühlen, leert auf Eis und säuert mit konz. H₂SO₄

vorsichtig an. Nun wird mit Ether mehrfach extrahiert. Die etherische Phase mit MgSO_4 getrocknet, anschließend wird der Ether abgedampft und der schmutzige rotbraune, ölige Rückstand in Methanol aufgenommen und eine Stunde mit Aktivkohle gerührt. Nach dem Entfernen des Methanols wird in THF/Ether gelöst und mit 0°C abgekühlt. Zur Veresterung wird die Lösung mit etherischer Diazomethan-Lösung versetzt. Das Rohprodukt wird vom Lösungsmittel befreit und über eine Kieselgelsäule mit Benzol als Laufmittel gereinigt. Man isoliert 1.5 g 167a, das durch PSC mit Benzol/Essigester 20 : 1 rein erhalten wird (Ausb. 1.3 g (6.5 mmol); 65 %).

Sdp. $110^\circ\text{C}/0.01\text{ Torr}$ (Schmp. ca. 10°C)

IR (Film): 3020, 2945 (CH), 1710 (C=O), 1640, 1600, 1495, 1455, 1430, 1260, 1140, 745, 690 cm^{-1} .

$^1\text{H-NMR}$: Abb. 48 und Tab. 21.

Analyse: $\text{C}_{13}\text{H}_{14}\text{O}_2$ (202.24) Ber. C 77.20 H 6.98

Gef. C 76.66 H 6.86

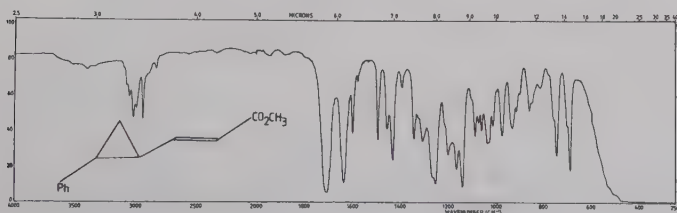


Abb. 104: IR-Spektrum von 167a

cis-2- [2' (E) - (Methoxycarbonyl) vinyl] -1-phenyl-cyclopropan (167b)

1.0 g 161b⁺) werden zusammen mit 2.7 g Carbomethoxytriphenylphosphoran (8.1 mmol) in 30 ml Benzol für 2 h am Rückfluß gehalten.

⁺) Das Edukt enthält ca. 10 % 161a.

Nach dem Abkühlen wird das Benzol entfernt. Der Rückstand wird auf einer Kieselgelsäule (50g; Benzol) von überschüssigem Phosphoran und vom gebildeten Phosphinoxid befreit. Man isoliert 840 mg Rohprodukt, das durch PSC auf SiO_2 , mit Benzol/Essigester 20 : 1 gereinigt wird. 167b hat einen R_F -Wert von 0.5. Man isoliert 600 mg 167b (Ausb. 48 %).

IR (Film): 3020, 2950 (CH), 1715 (C=O), 1645, 1600 (C=C), 1490, 1430, 1260, 1145, 950, 845, 768, 717, 695 cm^{-1} .

$^1\text{H-NMR}$: Abb. 49 und Tab. 21.

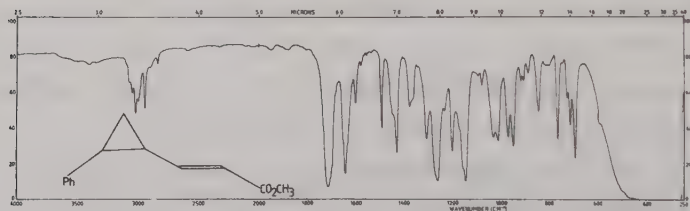


Abb. 105: IR-Spektrum von 167b

trans-2-(2',2'-Dicyanovinyl)-1-phenyl-cyclopropan (169a)

5.4 g Aldehyd 161a (37 mmol) werden in 120 ml absolutem Chloroform gelöst. Zu dieser Lösung gibt man 30 g frisch aktiviertes Molekularsieb (4 Å). Es wird auf 0°C abgekühlt, dann tropft man 2.5 g frisch destilliertes Malonitril (38 mmol), gelöst in 60 ml absolutem Chloroform, unter Rühren langsam dazu. Nach Zusatz von 20 Tropfen Piperidin wird 6 h bei 0°C gerührt, danach wird das Molekularsieb abgetrennt und mit Chloroform gut ausgewaschen. Die Chloroformlösung wird mit 1 M Na_2CO_3 -Lösung, mit 2 N Salzsäure und mit Wasser je zweimal gewaschen. Dann wird über MgSO_4 getrocknet, eingeengt und das verbleibende Rohprodukt auf 400 g SiO_2 mit 2 l Benzol/Essigester 10 : 1 säulenchromatographiert.

Man isoliert 6.5 g 169a, das als gelbliches Öl anfällt. (Ausb. 91 %).

Schmp.: 39-40° C (Methanol)

IR (KBr): 3030 (CH), 2230 (CN), 1600 (C=C), 1495, 1465, 1050, 760, 695 cm⁻¹.

¹H-NMR: Abb. 51 und Tab. 21.

MS (70 eV): e/m = 194 (M⁺, 42), 193 (100).

Analyse: C₁₃H₁₀N₂ (194.23) Ber. C 80.38 H 5.19 N 14.42

Gef. C 79.69 H 4.96 N 14.49

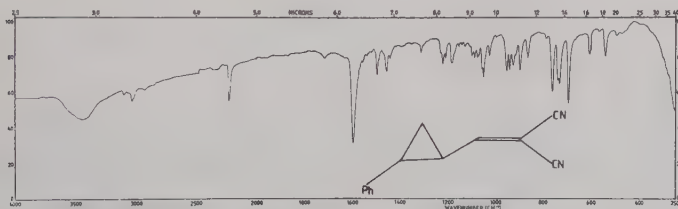


Abb. 106: IR-Spektrum von 169a

cis-2-(2',2'-Dicyanovinyl)-1-phenyl-cyclopropan (169b)

1.5 g 161b (10.4 mmol) und 700 mg frisch destilliertes Malonitril (10.6 mmol) werden in 30 ml wasserfreiem Chloroform gelöst. Die Lösung wird auf 0° C abgekühlt, mit 10 Tropfen Piperidin versetzt und 2 h gerührt. Dann wäscht man die Reaktionslösung je zweimal mit 2 N Salzsäure, 1 M Na₂CO₃-Lösung und mit Wasser und trocknet über MgSO₄. Nach dem Entfernen des Lösungsmittels wird das verbleibende Öl in Ether/Petrolether bei -20° C zur Kristallisation gebracht. Man isoliert 1.6 g 169b als farblose Kristalle (Ausb. 79 %). Schmp. 76-77° C

IR (KBr): 3010 (CH), 2200 (CN), 1575 (C=C), 1488, 1440, 1310, 1200, 1155, 1040, 933, 848, 753, 700, 680 cm⁻¹.

$^1\text{H-NMR}$: Abb. 52 und Tab. 21.

MS (70 eV): $e/m = 194$ (M^+ , 41), 193 (100).

Analyse: $\text{C}_{13}\text{H}_{10}\text{N}_2$ (194.23) Ber. C 80.38 H 5.19 N 14.42

Gef. C 80.13 H 4.95 N 14.38

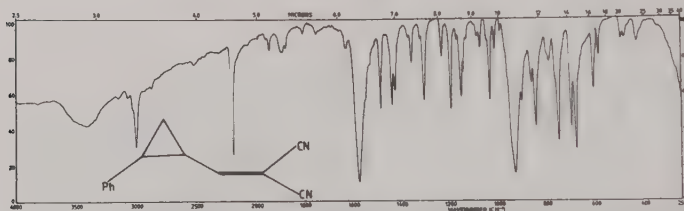


Abb. 107: IR-Spektrum von 169b

trans-2- [2',2'-(Dimethoxycarbonyl)vinyl] -1-phenyl-cyclopropan (170)

Zu einer Lösung von 5.4 g 161a (37 mmol) und 5.3 g Malonsäure-dimethylester (40 mmol) in 180 ml wasserfreiem Chloroform gibt man 50 g frisch aktiviertes Molekularsieb (4 Å). Nach Zusatz von 20 Tropfen Piperidin wird über Nacht bei Raumtemp. gerührt. Das Molekularsieb wird abgetrennt, mit Chloroform gut gewaschen und die vereinigten organischen Lösungen werden je zweimal mit 2 N Salzsäure, mit gesättigter NaHCO_3 -Lösung und mit Wasser ausgeschüttelt. Nach dem Trocknen über MgSO_4 wird das eingeeengte Rohprodukt auf 400 g SiO_2 chromatographiert (Säule; Benzol/Essigester 10 : 1). Man isoliert 6.0 g 170, die aus Ethanol kristallisieren (Ausb. 62 %).

Schmp. $34-36^\circ\text{C}$ (Ethanol).

IR (Film): 3030, 2950 (CH), 1720 (C=O), 1625 (C=C), 1495, 1433, 1250, 1060, 760, 695 cm^{-1} .

$^1\text{H-NMR}$: Abb. 53 und Tab. 21.

MS (70 eV): $e/m = 260$ (M^+ , 3), 156 (100).

Analyse: $C_{15}H_{16}O_4$ (260.24) Ber. C 69.21 H 6.20

Gef. C 68.97 H 6.20

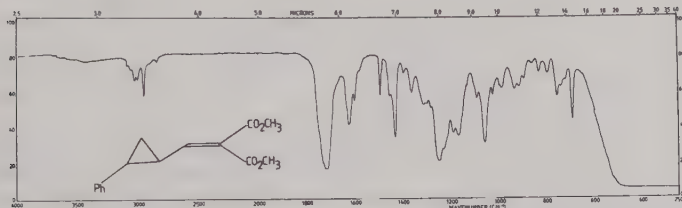


Abb. 108: IR-Spektrum von 170

trans-2- [2' (E) - (Methoxycarbonyl) - 2' (Z) - cyano-vinyl] - 1-phenyl-
cyclopropan (168)

1.5 g 161a (10.3 mmol) werden zusammen mit 1.1 g Cyanessigsäure-methylester (11.0 mmol) in 100 ml Methylenchlorid gelöst und nach Zusatz von 10 Tropfen Piperidin über 50 g aktiviertem Molekularsieb 20 h bei Raumtemp. gerührt. Das Molekularsieb wird abgetrennt und gründlich mit Methylenchlorid gewaschen. Die vereinigten Methylenchloridteile werden mit 2 N HCl und mit Wasser gewaschen und über $MgSO_4$ getrocknet. Das eingeeengte Rohprodukt wird bei $-20^\circ C$ in Ether/Petrolether zur Kristallisation gebracht. Man isoliert 1.3 g farblose Kristalle. Die Mutterlauge wird auf drei SiO_2 -Platten (Benzol/Essigester 10 : 1) chromatographiert. Man isoliert weitere 550 mg 168 ($R_F = 0.4$);

Ausb. 1:85 g 168 (81.5 %).

Schmp. $61-62^\circ C$ (Ether/Petrolether).

IR (KBr): 3030, 2950 (CH), 2220 (CN), 1725 (C=O), 1610 (C=C), 1432, 1310, 1080, 760, 700 cm^{-1} .

¹H-NMR: Abb. 50 und Tab. 21.

Analyse: $C_{14}H_{13}NO_2$ (227.25) Ber. C 73.99 H 5.77 N 6.16

Gef. C 73.66 H 5.67 N 5.95

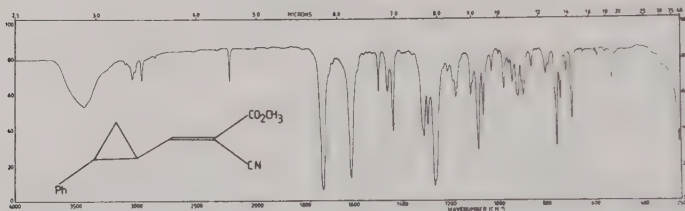


Abb. 109: IR-Spektrum von 168

Thermolyse von (167a)

600 mg 167a (3.0 mmol) werden in 30 ml wasserfreiem Benzol gelöst und bei $340^{\circ}C$ unter den üblichen Bedingungen durch das Thermolyserohr getropft (s.S. 52). Das Pyrolysat wird bei $-20^{\circ}C$ aufgefangen. Nach dem Entfernen des Lösungsmittels wird der Rückstand durch PSC (SiO_2 ; Benzol/Hexan/Essigester 10 : 10 : 1) aufgetrennt. Man isoliert 230 mg 177a ($R_F = 0.4$) und 190 mg 177b ($R_F = 0.3$). Eine Zwischenfraktion (ca. 40 mg) aus 177a und 177b wird verworfen. 177a und 177b sind Öle, die im Kugelrohr bei ca. $100^{\circ}C/0.01$ Torr destilliert werden können.

Ausb. 70.0 %.

trans-5-Phenyl-2-cyclopenten-1-carbonsäure-methylester (177a)

IR (Film): 3040, 3010, 2930 (CH), 1720 (C=O), 1590 (C=C), 1482, 1422, 1318, 1160, 740, 685 cm^{-1} .

^1H -NMR: Abb. 55 und Tab. 24.

MS (70 eV): $e/m = 202$ (M^+ , 71 %), 143 (100).

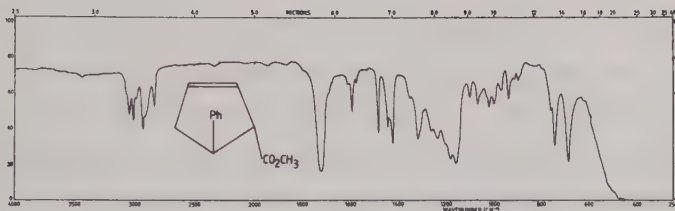


Abb. 110: IR-Spektrum von 177a

cis-5-Phenyl-2-cyclopenten-1-carbonsäure-methylester (177b)

IR (Film): 3050, 3020, 2935 (CH), 1715 (C=O), 1590 (C=C),
1485, 1445, 1425, 1180, 1160, 740, 690 cm^{-1} .

$^1\text{H-NMR}$: Abb. 56 und Tab. 24.

MS (70eV): $e/m = 202$ (M^+ , 70), 143 (100).

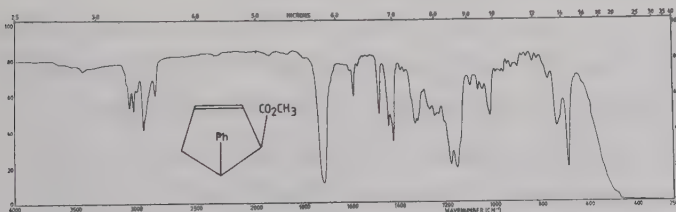


Abb. 111: IR-Spektrum von 177b

Analyse:⁺⁾ $\text{C}_{13}\text{H}_{14}\text{O}_2$ (202.24) Ber. C 77.20 H 6.98

Gef. C 76.49 H 6.84

Thermolyse von 168

300 mg 168 (1.3 mmol) werden in 30 ml wasserfreiem Benzol gelöst und bei 350° C unter den S. 52 beschriebenen Bedingungen durch das Thermolyserohr getropft. Das Pyrolysat wird vom Lösungsmittel

⁺⁾ Bestimmt aus einem Gemisch von 177a,b (Kugelrohrdestillat).

befreit und auf 2 Kieselgelplatten (Benzol/Essigester 10 : 1) chromatographiert. Man isoliert ein Gemisch von 162 mg 178a/178b ($R_F = 0.45$) im Verhältnis 56 : 44 (Bestimmung durch Integration der Estersignale im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum; Verhältnis unverändert gegenüber dem Rohprodukt). Trotz vielfältiger Bemühungen war eine Auftrennung in die Komponenten nicht möglich.
Ausb. 54 %.

trans-1-Cyano-5-phenyl-2-cyclopenten-1-carbonsäure-methylester (178a)

cis-1-Cyano-5-phenyl-2-cyclopenten-1-carbonsäure-methylester (178b)

$^1\text{H-NMR}$: Abb. 57 und Tab. 24.

5-Phenyl-2-cyclopenten-1,1-dicarbonitril (179)

400 mg 169a (20.6 mmol) werden in 20 ml wasserfreiem Benzol gelöst und bei 320°C unter den üblichen Bedingungen (s.S. 52) pyrolysiert. Das in einer Kühlfalle aufgefangene Pyrolysat wird vom Benzol befreit und auf zwei Kieselgelplatten chromatographiert. Man entwickelt die Platten zweimal, zuerst mit Benzol/Hexan 9 : 1, dann mit Benzol. Das isolierte Produkt 179 hat einen R_F -Wert von 0.55. Es ist ein leicht gelbliches Öl, das aus Methanol in Form feiner Plättchen kristallin ausfällt. Ausb. 150 mg (37.5 %).

Schmp. 46°C (Methanol).

IR (Film): 3060, 3020, 2950 (CH), 2230 (CN), 1610 (C=C), 1595, 1485, 1445, 1078, 1050, 750, 720, 690 cm^{-1} .

$^1\text{H-NMR}$: Abb. 58 und Tab. 24.

MS (70 eV): $e/m = 194$ (M^+ , 20), 193 (100).

Analyse: $\text{C}_{13}\text{H}_{10}\text{N}_2$ (194.23) Ber. C 80.38 H 5.19 N 14.42

Gef. C 80.17 H 4.81 N 14.67

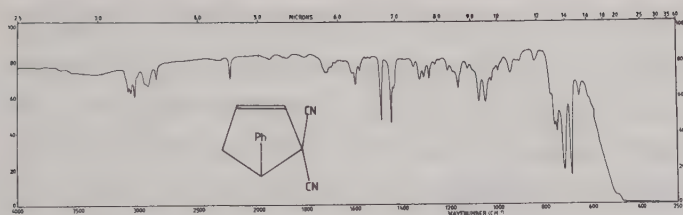


Abb. 112: IR-Spektrum von 179

5-Phenyl-2-cyclopenten-1,1-dicarbonsäure-dimethylester (180)

500 mg 170 (1.9 mmol) werden in 30 ml wasserfreiem Benzol gelöst und bei 350° C pyrolysiert. Das Pyrolysat wird vom Lösungsmittel befreit und auf drei Kieselgelplatten mit Benzol/Essigester 9 : 1 chromatographisch gereinigt. Man isoliert 300 mg 180 (Ausb. 60.0 %, $R_F = 0.4$). Für die CH-Analyse wird ein Probe im Kugelrohr destilliert (110° C/0.05 Torr).

IR (Film): 3020, 2940 (CH), 1720 (C=O), 1595 (C=C), 1425, 1250, 1205, 1032, 740, 690 cm^{-1} .

$^1\text{H-NMR}$: Abb. 59 und Tab. 24.

MS (70 eV): $e/m = 260$ (M^+ , 21), 200 (100).

Analyse: $\text{C}_{15}\text{H}_{16}\text{O}_4$ (260.24) Ber. C 69.21 H 6.20

Gef. C 68.95 H 6.05

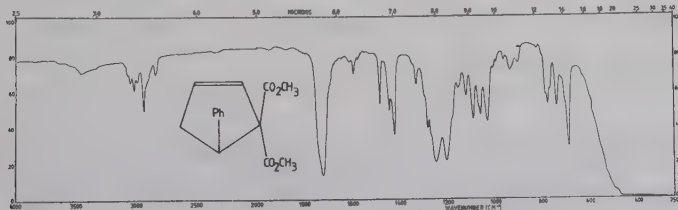


Abb. 113: IR-Spektrum von 180

Umsetzung von 169a mit Acetylendicarbonsäure-dimethylester (ADM)

- a) 50 mg 169a (0.25 mmol) und 200 mg ADM werden in D₅-Brombenzol bei 150° C gehalten. Die ¹H-NMR-spektroskopische Beobachtung nach 1 h, 3 h und 5 h gibt nur Hinweise auf cis/trans-Isomerisierung.
- b) 100 mg 169a (0.5 mmol) werden in 1 ml ADM 8 h bei 160° C gehalten. Nach dem Entfernen des Lösungsmittels isoliert man durch PSC (SiO₂, Benzol/Essigester 4 : 1) als einziges Produkt wenig 169a zurück.

Umsetzung von 169a mit Fumarsäure-dimethylester (FDM)

200 mg 169a (1.0 mmol) werden in einer Ampulle (10 x 0,8 cm) mit 3 g FDM (21.0 mmol) vermischt. Die Ampulle wird unter Vakuum abgeschmolzen und 3 h bei 205° C gehalten. Der FDM wird absublimiert und der Rückstand durch PSC aufgearbeitet (SiO₂; Benzol/Essigester 4 : 1). Neben 169a isoliert man als einzig definiertes Produkt 179.

Umsetzung von 169a mit N-Phenyl-maleinimid (NPMI)

100 mg 169a (0.5 mmol) und 2.0 g NPMI (11.5 mmol) werden in 5 ml O-Dichlorbenzol für 70 h bei 180° C gehalten. Nach dem Entfernen des Lösungsmittels chromatographiert man den Rückstand auf 50 g SiO₂ über eine Säule mit je 150 ml Laufmittel steigender Polarität (Benzol/Essigester 10 : 1; Benzol/Essigester 1 : 1; Essigester). Man isoliert 169a, 179 und NPMI.

Umsetzung von 169a und 170 mit Maleinsäure-anhydrid (MSA)

- a) Die Umsetzung von 169a erfolgt in der gleichen Weise wie nachfolgend für 170 beschrieben. Man isoliert jeweils nur 169a, 169b und 179.

b) In einer Ampulle (10 x 0.8 cm) werden 200 mg 170 (0.8 mmol), gelöst in 600 mg Brombenzol, mit 3.0 g frisch sublimiertem MSA (30.0 mmol) vermischt. Die Ampulle wird evakuiert und abgeschmolzen. Das Gemisch wird 1 h bzw. 2 h bei 215° C gehalten. Dann werden das Lösungsmittel und das MSA entfernt und den Rückstand läßt man in Methanol über Nacht bei Raumtemp. stehen. Nach dem Entfernen des Methanols wird in Ether aufgenommen und mit etherischer Diazo-methanolösung versetzt. Die Lösung wird eingeeengt und das verbleibende Öl wird auf 2 SiO₂-Platten (Benzol/Essigester 3 : 1 chromatographiert. Als einziges definiertes Produkt isoliert man 30 mg 180 ($R_F = 0.45$; Ausb. 15 %).

Bestrahlung von 167a mit Licht der Wellenlänge 253.8 nm.

Bei 30° C werden 150 mg 167a (0.75 mmol) in 100 ml sauerstoff-freiem Acetonitril 2 h mit einer Hg-Niederdrucklampe bestrahlt. Durch die Lösung wird während der Bestrahlung kontinuierlich N₂ geleitet. Danach wird das Lösungsmittel entfernt und der Rückstand durch PSC (SiO₂, Benzol/Hexan 20 : 1) chromatographiert. Man isoliert 80 mg eines Gemisches von 167a und 167b ($R_F = 0.2$) im Verhältnis 47 : 53 und 45 mg eines 1:1-Gemisches von 167c und 167d ($R_F = 0.3$), das plattenchromatographisch nicht auftrennbar ist.

Bestrahlung von 177a

50 mg 177a (0.25 mmol) werden 1.5 h in 100 ml Acetonitril, das Stickstoff-gesättigt ist, mit einer Hg-Niederdrucklampe (253.8 nm) bestrahlt. Nach dem Entfernen des Lösungsmittels isoliert man von einer SiO₂-Platte nur Edukt 177a.

1(E)-Phenyl-spiro [2,5] octan-4-on (66)

In 70 ml wasserfreiem DMSO werden 560 mg NaH (22.0 mmol) unter N₂ vorgelegt. Zu dieser Suspension tropft man 4.50 g Dimethylsulfoxid-methojodid (20.5 mmol), das in 70 ml DMSO gelöst ist. Es entwickelt sich H₂ und die Lösung wird klar. Man rührt noch 20 min weiter und fügt dann langsam 3.90 g Keton 51 (21.0 mmol) in 30 ml DMSO zu. Die Lösung wird gelblich. Sie wird 20 h bei Raumtemp. gerührt, dann gibt man 300 ml Wasser zu und extrahiert dreimal mit Ether. Die vereinigten Etherextrakte werden mit Wasser gewaschen und über MgSO₄ getrocknet. Das Lösungsmittel wird abgedampft und der verbleibende ölige Rückstand wird aus Hexan/Ether bei -20° C zur Kristallisation gebracht. Man isoliert 2.90 g 66 (72.5 %) in Form weißer Kristalle.

Schmp. 56° C (Ether/Hexan).

IR (KBr): 3050, 2938 (CH), 1678 (C=O), 1497, 1450, 1382, 1300, 1133, 718, 700 cm⁻¹.

¹H-NMR: Abb. 47.

2,4-Dinitro-Phenylhydrazon: Schmp. 174° C

Analyse C₂₀H₂₀N₄O₄ (380.41) Ber. C 63.15 H 5.30 N 14.73

Gef. C 62.71 H 5.15 N 14.50

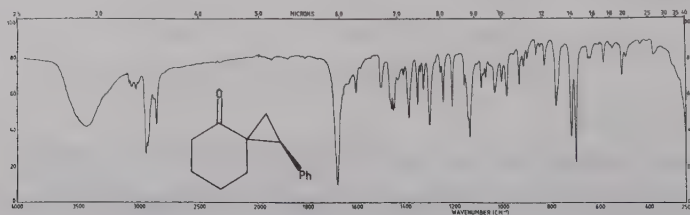


Abb. 114: IR-Spektrum von 66.

Umsetzung von 66 mit Cyanmethanphosphonsäure-diethylester

In einem 150 ml Sulfierkolben werden unter N_2 400 mg NaH (16.5 mmol) in 30 ml wasserfreiem Benzol vorgelegt. Bei $20^\circ C$ tropft man unter Rühren 2.70 g Cyanmethanphosphonsäurediethylester (15.2 mmol) in 30 ml Benzol langsam zu. Dann rührt man 0.5 h bei Raumtemp. und gibt jetzt 1.80 g 66 (9.0 mmol) in 30 ml Benzol zu. Das Reaktionsgemisch wird 2 h bei Raumtemp. gerührt, dann auf 100 ml Eiswasser geleert und anschliessend mit Wasser fünfmal gewaschen, sowie über $MgSO_4$ getrocknet. Nach dem Verdampfen des Lösungsmittels verbleiben 1.9 g Rohprodukt, die über eine SiO_2 -Säule (Benzol/Essigester 10 : 1) gereinigt werden. Man isoliert 1.65 g 117a/117b im Verhältnis 45 : 55 (bestimmt aus der Integration für $1'-H$ im ^1H -NMR-Spektrum). Weder durch Kristallisation, noch durch Chromatographie ist eine Trennung der Isomeren möglich. Die unterschiedliche Reaktivität gegenüber wässriger NaOH erlaubt die Isolierung von 117a.

4(E)-Cyanmethylen-1(E)-phenyl-spiro [2,5] octan (117a).

900 mg des Gemisches 117a/117b (4.0 mmol) werden in 60 ml Ethanol gelöst und mit 60 ml 20 %iger NaOH für 6 h am Rückfluß gerührt. Nach dem Abkühlen leert man die Mischung auf 150 ml Wasser und extrahiert mit Ether (3 mal). Die Etherphase wird mit Wasser, 2 N Salzsäure und Wasser je dreimal gewaschen und getrocknet. Nach dem Einengen verbleiben 700 mg Rohprodukt, das über 100 g SiO_2 mit Methylenchlorid von Polymeren gereinigt wird. Man erhält 140 mg 117a, die aus Hexan/Ether bei $-20^\circ C$ zur Kristallisation gebracht werden. Schmp. $35-37^\circ C$.

IR (KBr): 3060, 2930 (CH), 2210 (CN), 1615 (C=C), 1495, 1440, 775, 700 cm^{-1} .

$^1\text{H-NMR}$: Abb. 54.

Analyse: $\text{C}_{16}\text{H}_{17}\text{N}$ (223.30) Ber. C 86.05 H 7.67 N 6.27

Gef. C 86.10 H 7.71 N 6.02

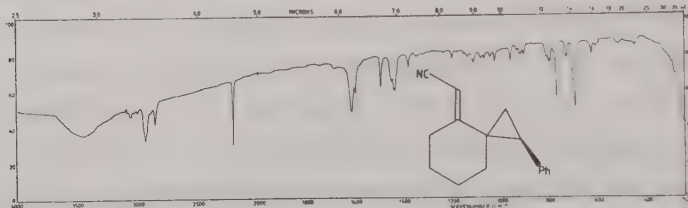


Abb. 115: IR-Spektrum von 117a

Thermolyse von 117a

210 mg 117a (0.94 mmol; die Probe enthält 5 % 117b) werden in 20 ml Benzol gelöst und unter N_2 bei 365°C pyrolysiert. Das Pyrolysat wird vom Lösungsmittel befreit. Es verbleiben 135 mg dunkelbraunes Öl, dessen $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum in CCl_4 vollständigen Umsatz des Eduktes anzeigt. Nach PSC auf SiO_2 mit Benzol/Essigester 20 : 1 als Fließmittel isoliert man 2 Zonen: 33 mg 183b mit $R_F = 0.40$ und 62 mg 183a mit $R_F = 0.60$. Beide Produkte sind ölig und wurden bisher nicht kristallin erhalten. Ausb. 44.5 %. Verhältnis 183a/183b = 65 : 35 (± 5).

trans-2-Phenyl-4,5,6,7-tetrahydroindan-1-carbonitril (183a)

IR (Film): 3030, 2930 (CH), 2230 (CN), 1600 (C=C), 1495, 1445, 760, 740, 700 cm^{-1} .

$^1\text{H-NMR}$: Abb. 60.

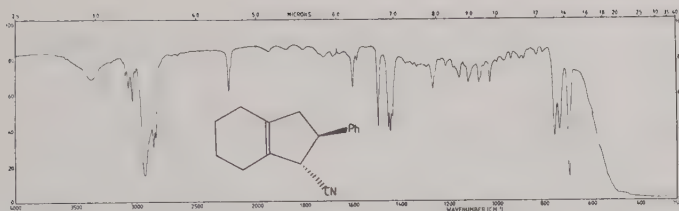


Abb. 116: IR-Spektrum von 183a

cis-2-Phenyl-4,5,6,7-tetrahydroindan-1-carbonitril 183b

IR (Film): 3060, 3030, 2930 (CH), 2210 (CN), 1600 (C=C), 1495, 1450, 760, 700 cm^{-1} .

$^1\text{H-NMR}$: Abb. 61.

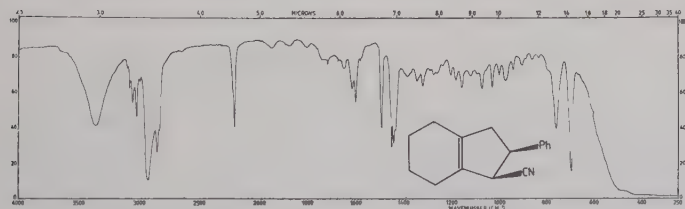


Abb. 117: IR-Spektrum von 183b

Thermolyse von 117b (im Gemisch mit 117a)

200 mg eines Gemisches aus 117a/117b im Verhältnis 1 : 1 werden bei 365°C in 20 ml Benzol pyrolysiert. Das Rohprodukt (140 mg) wird durch PSC auf SiO_2 aufgetrennt (Benzol/Essigester 20 : 1). Man isoliert 52 mg 183a ($R_F = 0.6$) und 38 mg 183b ($R_F = 0.4$). Unter Berücksichtigung des Thermolyseergebnisses von 117a(s.o.) entspricht dies einem Produktverhältnis für 117b von 183a : 183b = 1 : 1.

6. Bestimmung kinetischer und thermodynamischer Größen

6.1. Bestimmung der Aktivierungsparameter für die Umwandlung

59b $\rightarrow$ 77b

Lösungen von jeweils ca. 70 mg 59b in 0.3 ml C_6D_5Br werden nach Zusatz von 15 mg Hexamethyldisiloxan als Standard in einem zuge-schmolzenen NMR-Röhrchen für definierte Zeiten in einem thermo-statisierten Bad erhitzt (Temperaturkonstanz: $\pm 0.2^\circ C$). Aus den bei vier Temperaturen durch Integration des 2-H-Signals erhaltenen Zeit/Umsatzpunkten werden die Geschwindigkeitskonstanten ermittelt und daraus $\triangle H^\ddagger$ und $\triangle S^\ddagger$ berechnet (die Fehlergrenzen beziehen sich nur auf statistische Abweichungen).

a) $110.5^\circ C$, 383.65 K, Mengenangabe als Integrationshöhe geeigneter Protonen

T (min)	0	45	152	272	417	525	710	870
<u>59b</u> (mm)	33	31.7	27.5	26.8	23.3	21.8	17.7	15.6
% <u>59b</u>	100	96	83.4	81.2	70.6	66.0	53.7	47.2
$\ln 100/(59b^T)$	0	0.040	0.182	0.208	0.348	0.414	0.623	0.75

$$t_{1/2} = 780 \text{ min} \quad k = 1.48 \times 10^{-5} \text{ s}^{-1}$$

b) $129.7^\circ C$, 402.85 K

T (min)	0	56	86.5	137	167.5
<u>59b</u> (mm)	22.8	17.7	13.9	11.8	9.2
% <u>59b</u>	100	77.8	61.0	51.8	40.4
$\ln 100/(59b^T)$	0	0.25	0.49	0.656	0.909

$$t_{1/2} = 136 \text{ min} \quad k = 8.50 \times 10^{-5} \text{ s}^{-1}$$

c) 139.0° C, 412.15 K

T (min)	0	30	51	76	116	129	141
<u>59b</u> (mm)	25.4	16.5	14.9	9.7	5.8	5.4	4.5
% <u>59b</u>	100	64.8	58.5	38.1	22.9	21.1	17.9
ln 100/(<u>59b</u> ^T)	0	0.43	0.54	0.96	1.48	1.56	1.72
$t_{1/2} = 56 \text{ min}$				$k = 20.70 \times 10^{-5} \text{ s}^{-1}$			

d) 160.3° C, 433.45 K

T (min)	0	5	8	11	14	17	22
<u>59b</u> (mm)	23	16.9	12.6	10.3	8.4	7.5	5.6
% <u>59b</u>	100	73.5	54.8	44.6	36.4	32.5	24.2
ln 100/(<u>59b</u> ^T)	0	0.308	0.601	0.808	1.01	1.12	1.42

Aktivierungsparameter: $E_a = 121.20 \text{ kJ/mol}^{+)}$

$$\lg F = 11.9^{+)}$$

$$\Delta H^\ddagger = 117.65 \pm 1.67 \text{ kJ/mol}$$

$$\Delta S^\ddagger = -32.7 \pm 4.2 \text{ J/mol} \cdot \text{K}$$

6.2. Bestimmung der Halbwertszeiten für verschiedene Umlagerungen bei 180.0° C.

Die experimentellen Bedingungen entsprechen denen bei 6.1.

a) Umwandlung 58c → 76c.

T (min)	0	20	40	60	100	140	170	210	250
<u>58c</u> (mm)	17.7	16.7	14.1	11.2	9.5	7.6	6.7	5.0	3.9
% <u>58c</u>	100	94	79.8	63.3	53.8	42.9	37.7	28.0	21.8
ln 100/(<u>58c</u> ^T)	0	0.06	0.23	0.46	0.62	0.85	0.98	1.27	1.53
$t_{1/2} = 114 \text{ min}; k = 10.1 \times 10^{-5} \text{ s}^{-1}; r = 0.9965$									

^{+) aus dem Diagramm (Abb. 41) bestimmt.}

b) Umwandlung 59c → 77c.

T (min)	0	32	87	142	228.5
<u>59c</u> (mm)	23.8	16.8	13.3	8.7	4.3
% <u>59c</u>	100	70.8	56.3	36.8	18.0
ln 100/(% <u>59c</u> ^T)	0	0.35	0.58	1.0	1.72

$$t_{1/2} = 95 \text{ min}; \quad k = 12.1 \times 10^{-5} \text{ s}^{-1}; \quad r = 0.9945$$

c) Umwandlung 59d → 77d.

T (min)	0	15	55	95	135	175	230	285
<u>59d</u> (mm)	15.2	15.2	13.3	12.1	10.2	8.2	6.9	6.1
% <u>59d</u>	100	99.7	87.3	79.6	67.0	53.6	45.4	39.8
ln 100/(% <u>59d</u> ^T)	0	0	0.13	0.23	0.40	0.62	0.79	0.92

$$t_{1/2} = 200 \text{ min}; \quad k = 5.8 \times 10^{-5} \text{ s}^{-1}; \quad r = 0.9923$$

d) Umwandlung 60c → 78c.

T (min)	0	52	104.5	155	210	350	463
<u>60c</u> (mm)	28.4	25.2	21.3	19.0	18.3	13.8	9.0
% <u>60c</u>	100	89	75	67	64.4	48.5	31.8
ln 100/(% <u>60c</u> ^T)	0	0.12	0.29	0.40	0.44	0.72	1.14

$$t_{1/2} = 301 \text{ min}; \quad k = 3.8 \times 10^{-5} \text{ s}^{-1}; \quad r = 0.989$$

e) Umwandlung 60b → 78b.

T (s)	0	30	120	180	300	480	720	840	960	1080
<u>60b</u> (mm)	23.3	23.3	20.2	18.85	15.2	11.1	7.6	6.5	6.2	5.0
% <u>60b</u>	100	100	86.5	81.0	65	47	32.2	27.6	26.6	21.5
ln 100/(% <u>60b</u> ^T)	0	0	0.14	0.21	0.43	0.74	1.13	1.28	1.32	1.54

$$t_{1/2} = 7.8 \text{ min}; \quad k = 14.8 \times 10^{-5} \text{ s}^{-1}; \quad r = 0.996$$

(bei 140.0° C wird $t_{1/2} = 116 \text{ min}$ ermittelt).

f) Umwandlung 59b → 77b.

T (s)	0	30	180	300	360	480
<u>59b</u> (mm)	19.5	19.0	9.45	6.5	3.9	3.2
% <u>59b</u>	100	97.5	48.5	33.4	20.0	16.5
ln 100/(<u>59b</u> ^T)	0	0.03	0.72	1.10	1.61	1.81
$t_{1/2} = 2.9 \text{ min}; k = 40.3 \times 10^{-5} \text{ s}^{-1}$						

g) Umwandlung 59b → 77b (129.7° C; CD₃CN).

T (min)	0	10	55	85	165	210	315
<u>59b</u> (mm)	22.9	22.9	18.5	16.1	12.6	10.2	8.4
% <u>59b</u>	100	100	80.8	70.3	55.25	44.6	36.6
ln 100/(<u>59b</u> ^T)	0	0	0.21	0.35	0.595	0.808	1.01
$t_{1/2} = 205 \text{ min.}; k = 1.0 \times 10^{-4} \text{ sec}^{-1}$							

h) Umwandlung 49a → 73 (180.0° C, D₅-Brombenzol).

T (h)	0	5	20	30	50	65	140
<u>49a+49b</u> (mm)	10.65	10.10	9.53	9.0	6.65	5.3	3.0
% (<u>49a+b</u>)	100	94.8	89.5	84.5	62.4	49.8	28.2
ln 100/(<u>49a+49b</u> ^T)	0	0.05	0.11	0.168	0.471	0.697	1.265
$t_{1/2} = 71.7 \text{ h} ; k = 0.271 \times 10^{-5} \text{ s}^{-1}$							

6.3. Bestimmung der Gleichgewichtskonstanten K für die geometrische

Isomerisierung von 49a/49b, 167a/167b, 169a/169b, 170a/170b.

Es werden die gleichen experimentellen Bedingungen gewählt wie unter 6.1.

a) Umwandlung 49a/49b (180.0° C; 453.15 K)

T (h)	0	10	15	30	40	60	75
<u>49a</u> (mm/H)	21.2	20.5	16.0	20.4	17.8	13.0	11.3
<u>49b</u> (mm/H)	0.0	0.8	1.0	1.8	1.8	1.3	1.0
% <u>49a</u>	100	96.4	94.1	92.0	90.8	91.0	92.0

$$K (180^{\circ} \text{ C}) = 11.5; \Delta G (180^{\circ} \text{ C}) = -9.2 \text{ kJ/mol}$$

b) Umwandlung 167a/167b (155.0°C ; 428.15 K)

T (min)	0	120	180	360	550	820	1020	1680	1980	2700
<u>167b</u> (mm/H)	17.3	13.0	11.7	9.3	6.4	4.9	4.1	2.7	2.3	2.4
<u>167a</u> (mm/H)	3.0	7.4	8.1	12.1	14.2	16.4	14.3	15.4	17.7	18.6
% <u>167a</u>	14.8	36.0	41.0	56.6	69.0	77.0	81.0	85.0	88.5	88.5

Ausgehend von 167a wird das Gleichgewicht nach ca. 5 h ebenfalls eingestellt.

$$K(155^{\circ}\text{C}) = 7.3 ; \Delta G(155^{\circ}\text{C}) = -7.1 \text{ kJ/mol}$$

c) Umwandlung 169a/169b (155.0°C ; 428.15 K)

T (min)	0	15	30	60	140	205	325	450	510	690
<u>169b</u> (mm)	96.5	60	74	38	49	49	45	33	33	
<u>169a</u> (mm)	28	29	54	43	66	77	76	59	58	
% <u>169a</u>	0	22.5	32.5	42.0	53.0	57.5	61.0	63.0	64.0	64.0

Das Gleichgewicht lässt sich auch ausgehend von 169a einstellen.

$$K(150.0^{\circ}\text{C}) = 1.85; \Delta G(150.0^{\circ}\text{C}) = -2.2 \text{ kJ/mol}$$

d) Umwandlung 170a/170b (155.0°C ; 428.15 K)

T (min)	0	440	760	1140	1800
<u>170a</u> (mm)	12.43	11.90	11.60	11.40	10.70
<u>170b</u> (mm)	0.83	1.95	2.45	2.46	2.42
% <u>170a</u>		94.0	82.6	82.2	81.6

$$K(155.0^{\circ}\text{C}) = 4.55; \Delta G(155.0^{\circ}\text{C}) = -5.4 \text{ kJ/mol}$$

7. Literaturverzeichnis

- 1) a) R.B. Woodward und R. Hoffmann, Angew.Chem. 81, 797 (1969).
b) A.P. Marchand und R.E. Lehr, "Pericyclic Reaktionen",
Bd. I und II, Academic Press 1977.
- 2) a) H.E. Zimmerman, L.Singer und B.S. Thyagarajan,
J.Am.Chem.Soc. 81, 108 (1959).
b) E.L. Eliel, "Stereochemie der Kohlenstoffverbindungen",
S. 517 f, Verlag Chemie, Weinheim 1966.
- 3) P.v.R. Schleyer, T.M. Su, M. Saunders und J.C. Rosenfeld,
J.Am.Chem.Soc. 91, 5174 (1969); J.M. Bollinger, J.M. Brinich
und G.a. Olah, ebenda 92, 4025 (1970).
- 4) P.H. Campbell, N.W.K.Chiu, K. Deugau, I.J. Miller und
T.S. Sorenson, J.Am.Chem.Soc. 91, 6404 (1969);
N.W.K. Chiu und T.S. Sorenson, Can.J.Chem. 51, 2776 (1973).
- 5) a) S.W. Staley, "Pericyclic Reaktionen", Bd. I, S. 214 ff,
Academic Press 1977; b) D.H.Hunter, "Isotopes in Organic
Chemistry", Bd. I, S. 178 ff, Elsevier Amsterdam 1975.
- 6) W.T. Ford und M. Newcomb, J.Am.Chem.Soc. 95, 6277 (1973);
G. Boche, K. Buckl, D. Martens, D.R. Schneider und H.-U.
Wagner, Chem.Ber. 112, 2961 (1979).
- 7) Ch.W. Shoppee und G.N. Henderson, J.Chem.Soc.,
Perkin Trans. 1 1975, 765 und dort zitierte Literatur.
- 8) a) M.J. Perkins und P. Ward, J.Chem.Soc., Perkin Trans 1
1974, 667.
b) R.B. Bates und A.D. Combes, Tetrahedron Lett. 1969, 977.
- 9) a) T.S. Sorenson, J.Am.Chem.Soc. 87, 5075 (1965).
b) Lit.-stelle 5 a) S. 233 ff.
- 10) T. Kauffmann und E. Köppelmann, Angew.Chem. 84, 261 (1972).
- 11) a) D.H. Hunter und S.K. Sim, J.Am.Chem.Soc. 91, 6202 (1969;
dieselben, Can.J.Chem. 50, 678 (1972).

- 11) b) D.H. Hunter und R.P.Steiner, Can.J.Chem. 53 355 (1975);
D.H.Hunter, S.K. Sim und R.P.Steiner, Can.J.Chem. 55,
1229 (1977).
- 12) R. Huisgen, W. Scheer und H. Huber, J.Am.Chem.Soc. 87,
1753 (1965).
- 13) R.M. Kellogg und S. Wassenaar, Tetrahedron Lett. 1970, 4689;
J. Buter, S. Wassenaar und R.M. Kellogg, J.Org.Chem. 37,
4045 (1972); R.M. Kellogg, M. Noteboom und J.K. Kaiser,
J.Org.Chem. 40, 2573 (1975).
- 14) K.H.Mueller und W.D. Walters, J.Am.Chem.Soc. 73, 1458 (1951);
S.W. Benson, J.Chem.Phys. 40, 105 (1964);
Übersicht: S. Braslavsky und J.Heicklen, Chem.Rev. 77,
473 (1977).
- 15) R.Gomer und W.A. Noyes, J.Am.Chem.Soc. 72, 101 (1950);
B.C. Roquette, J.Phys.Chem. 70, 2699 (1966); G.W. Griffin
und A.Padwa, "Photochemistry of Heterocyclic Compounds", S. 41,
Wiley 1976.
- 16) a) M.C. Flowers, R.M. Parker und M.A. Voisey, J.Chem.
Soc. B 1970, 239; s.a. Lit.-stelle 16 b).
b) B. Bigot, A. Sevin und A. Devaquet, J.Am.Chem.Soc. 101,
1095 und 1101 (1979).
- 17) E.F. Ullmann und J.E. Milks, J.Am.Chem.Soc. 84, 1315 (1962);
E.F. Ullmann und W.A. Henderson jr., ebenda 88, 4942 (1966).
- 18) J.W. Lown und K. Matsumoto, Can.J.Chem. 49, 3443 (1971).
- 19) K.T. Potts, A.J.Elliott und M. Sorm, J.Org.Chem. 37,
3838 (1972).
- 20) D.R. Arnold und C.A. Karnishky, J.Am.Chem.Soc. 92, 1404 (1970);
D.R. Arnold und Y.C. Chang, J.Heterocycl.Chem. 8, 1097 (1971).

- 21) W.J. Linn und R.E. Benson, J.Am.Chem.Soc. 87, 3657 (1965);
W.J. Linn, O.W. Webster und R.E. Benson, J.Am.Chem.Soc. 87,
3651 (1965).
- 22) A. Robert, J.J. Pommeret und A. Foucaud, C.R. Acad.Sci,
Ser. C.270, 1739 (1970); Tetrahedron Lett. 1971, 231;
J.J. Pommeret und A. Robert, C.R. Acad. Sci. Ser. C. 272,
333 (1971); Tetrahedron 27, 2977 (1971).
- 23) H. Hamberger und R. Huisgen, J.Chem.Soc.D 1971, 1190.
- 24) A. Dahmen, H. Hamberger, R. Huisgen und V. Markowski,
J.Chem.Soc.D 1971, 1192.
- 25) H.H.J. MacDonald und R.J.Crawford, Can.J.Chem. 50, 428 (1972).
- 26) W.J. Linn, J.Am.Chem.Soc. 87, 3665 (1965).
- 27) C.J.M. Fletcher und G.K. Rollefson, J.Am.Chem.Soc. 58,
2135 (1936); W.W. Heckert und E. Mack jr., J.Am.Chem.Soc. 51,
2706 (1929).
- 28) a) M.L. Neufeld und A.T. Blades, Can.J.Chem. 41, 2956 (1963);
K.H.Mueller und W.D. Walters, J.Am.Chem.Soc. 76, 330 (1954)
und 73, 1458 (1951).
b) A.T. Baldes, Can.J.Chem. 46, 3283 (1968); T.J. Handwick,
Can.J.Chem. 46, 2454 (1968).
c) M.C. Flowers und R.M. Parker, Int.J.Chem. Kin. III, 443 (1971).
d) D.E. Penny, J.Chem.Soc., Perkin Trans.2 1976, 36;
M.C. Flowers und D.E. Penny, J.Chem.Soc. Faraday Trans.1
1975, 851.
e) M.C. Flowers und R.M. Parker, J.Chem.Soc. B., 1971, 1980.
- 29) a) E.F. Hayes und A.K.Q. Siu, J.Am.Chem.Soc. 93, 2090 (1971).
(Zur Beschreibung der elektronischen Struktur von 1,3-Dipolen
siehe R. Huisgen in Lit.-stelle 125), R.D. Harcourt^{29b)}
und R.A. Firestone^{29c)}).

- 29) b) R.D. Harcourt, J.Mol.Struct. 12, 351 (1972); Tetrahedron 34, 3125 (1978) und J.Am.Chem.Soc. 100, 8060 (1978).
- 29) c) R.A.Firestone, Tetrahedron 33, 3009 (1977); J.Org.Chem. 37, 2181 (1972); J.Chem.Soc. A 1970, 1570; J.Org.Chem. 33, 2285 (1968).
- 30) a) R. Huisgen, Angew.Chem. 89, 589 (1977).
- b) V. Markowski und R. Huisgen, J.Chem.Soc., Chem.Comm. 1977, 439; R. Huisgen und V. Markowski, ebenda, 440.
- 31) R.M. Kellogg, Tetrahedron 32, 2165 (1976).
- 32) B. Burchardt, Dissertation Freiburg i.Br. 1979.
- 33) I.J.Lev, K.Ishikawa, N.S. Bhacca und G.W. Griffin, J.Org.Chem. 41, 2654 (1976); G.A. Lee, ebenda, 2656; V.Markowski und R. Huisgen, Tetrahedron Lett. 1976, 4643.
- 34) a) W. Eberbach und U. Trostmann, Tetrahedron Lett. 1977, 3569.
- b) W. Eberbach und J.C. Carre, ebenda 1976, 3299.
- 35) a) Zusammenfassung: E. Vogel und H. Günther, Angew.Chem. 79, 429 (1967).
- b) H. Prinzbach, D. Stusche, J. Markert und H.-H. Limbach, Chem.Ber. 109, 3505 (1976); H. Prinzbach, D. Stusche, M. Breuninger und J. Markert, Chem.Ber. 109, 2823 (1976); H. Günther und G. Jekeli, Chem. Ber. 106, 1863 (1973); s.a. L.A. Paquette in "Nonbenzoid Aromatics", Vol. 1, J.P. Snyder Hrsg., Academic Press, New York 1969, S. 249 ff.
- c) R. Schwesinger, Dissertation, Freiburg i.Br. 1978; E. Vogel, H.-J. Altenbach und C.-D. Sommerfeld, Angew.Chem. 84, 986 (1972); R. Schwesinger und H. Prinzbach, ebenda 990.
- 36) a) E.B. Knott, J.Chem.Soc. 1955, 916; S. Tamagaki und S. Oae, Tetrahedron Lett. 1972, 1159.

- 36) b) W.J. Middleton, J.Org.Chem. 31, 3731 (1966); W.J.Linn und E. Ciganek, ebenda 34, 2146 (1969).
- c) A. Schönberg, B. König und E. Singer, Chem.Ber. 100, 767 (1967); D.H.R. Barton und B.J. Willis, J.Chem.Soc. D 1970, 1225; D.H.R. Barton und B.J. Willis, J.Chem.Soc.Perkin Trans. 1 1972, 305; R.M. Kellogg und S. Wassenaar, Tetrahedron Lett. 1970, 1987; S. Goldschmidt und B. Acksteiner, Liebigs Ann.618, 173 (1958); E. Benzing, ebenda 631, 1960; D.S. Malament und J.M. McBride, J.Am.Chem.Soc. 92, 4586 (1970); D.H.R. Barton, F.S. Guziec jr. und I. Shahanak, J.Chem.Soc. Perkin Trans. 1 1974, 1794.
- d) A.G. Schultz und M.B. De Tar, J.Am.Chem.Soc. 96, 296 (1974).
- e) G.F. Koser und Shwu-Meei Yu, J.Org.Chem. 41, 125 (1976); P. Gronski und K. Hartke, Tetrahedron Lett. 4139 (1976); A.J.Arduengo und E.M. Burgess, J.Am.Chem.Soc. 98, 5020 (1976).
- 37) S.H. Groen, R.M. Kellogg, J. Buter und H. Wynberg, J.Org.Chem. 33, 2218 (1968); E. Block und E.J. Corey, J.Org.Chem. 34, 896 (1969); A.G. Schultz und M.B. DeTar, J.Am.Chem.Soc. 98, 3564 (1976); K.P. Zeller und H. Petersen, Synthesis 1975, 532; Th. Wolff, J.Am.Chem.Soc. 100, 6157 (1978).
- 38) O.L.Chapman, G.L. Eian, A. Bloom und I. Clardy, J.Am.Chem. Soc. 93, 2918 (1971); O.L. Chapman und G.L. Eian, ebenda 90, 5329 (1968); A. Bloom und J.C. Clardy, J.Chem.Soc. D 1970, 531.
- 39) a) A.G. Schultz, R.D. Lucci, W.Y. Fu, M.H. Berger, J. Erhardt und W.K. Hagmann, J.Am.Chem.Soc. 100, 2150 (1978); A.G. Schultz und R.D. Lucci, J.Org.Chem. 40, 1371 (1975).
- b) siehe auch: A.G. Schultz, J.J. Napier und R. Lee, J.Org. Chem. 44, 663 (1979).

- 40) a) J.C. Pommelet und J. Chuche, Can.J.Chem. 54, 1571 (1976);
D. Borel, Y. Gelas-Mialhe und R. Vessiere, Can.J.Chem. 54,
1590 (1976); M.D. Borel, Y. Gelas-Mialhe, M.R. Vessière und
M.H. Normand, C.R.Acad.Sci., Ser. C 278, 1393 (1974).
b) R.S. Atkinson und C.W. Rees, Chem.Comm. 1967, 1232;
R.S. Atkinson, ebenda, 1968, 631; A. Mishra, S.N. Rice und
W. Lwowski, J.Org.Chem. 33, 481 (1968); R.S. Atkinson und
C.W. Rees, J.Chem.Soc. C, 1969, 778; A. Sauleau, J. Sauleau,
H. Barget, J. Huet und H. Normant, C.R.Acad.Sci, Ser.C 279,
473 (1974); T.L. Gilchrist, C.W. Rees und E. Stanton, J.Chem.
Soc. C 1971, 3036; s.a. H.W. Heine in "Mechanisms of Molekular
Migrations", B.S. Thyagarajan, Bd 3 S. 145 ff, Wiley-
Interscience 1971.
c) Beispiele für Ionen-katalysierte Umlagerungen: H.W. Whitlock jr.
und G.L. Smith, Tetrahedron Lett. 1965, 1389;ebenda, 2711(1966)
und J.Am.Chem.Soc. 89, 3600 (1967); P. Scheiner, J.Org.Chem.
32, 2628 (1967).
d) Cyclische Beispiele: D.W. Jones, J.Chem.Soc., Chem.Comm. 1978, 404; s.a. Lit.-stelle 35 b; W. Eberbach, J.C. Carré und
H. Fritz, Tetrahedron Lett. 1977, 4385.
- 41) J.C. Pommelet, Dissertation Universität Reims(Frankreich)
1977; J.C. Pommelet und J.Chuche, Research(M)1979,673; M.P.
Schneider und M.Schnaithmann, J.Am.Chem.Soc.101,254(1979).
- 42) a) E. Vogel und D. Günther, Angew.Chem. 79, 429 (1967).
b) R.A. Brown, J.Org.Chem. 28, 1383 (1963); E.L. Stogryn,
M.H. Gianni und A.J. Passonnante, ebenda 29, 1275 (1964).
- 43) J.C. Pommelet, N. Manisse und J. Chuche, Tetrahedron 28, 3929
(1972); dieselben C.R. Acad.Sci.Ser. C 270, 1894 (1970).
- 44) a) J.C. Paladini und J. Chuche, Tetrahedron Lett. 1971, 4383;
Bull.Soc.Chim.Fr., 1974, 197.
b) M.S. Medimagh und J. Chuche, Tetrahedron Lett. 1977, 793.

- 45) a) W. Eberbach und B. Burchardt, Chem.Ber. 111, 3665 (1978);
Tetrahedron Lett. 1976, 3887.
- b) W. Eberbach und U. Trostmann, Tetrahedron Lett. 1977, 3569;
G. König, Staatsexamensarbeit Freiburg 1976.
- 46) a) A. Rosowsky, Heterocyclic Compounds with Tree- and Four-
Membered Rings, Vol. 19, Part 1, S. 1 ff, Wiley-Interscience,
New York 1964.
- b) W.L.F. Armarego, Stereochemistry of Heterocyclic Compounds,
Part 2, S. 11 ff, Wiley-Interscience, New York 1977.
- 47) a) R.M. Acheson, An Introduction to the Chemistry of Hetero-
cyclic Compound, 3. Aufl., S. 26 ff, John Wiley and Sons,
New York 1976.
- b) Van Der Plaas, Ring Transformations of Heterocycles, S. 7,
Academic Press, New York 1973.
- 48) a) L.A. Paquette, Modern Heterocyclic Chemistry, S. 22,
W.A. Benjymin, New York 1968; H.O. House in Lit.-stelle 48 b,
S. 13 ff; Benjamin, New York 1972; F. Bertini, J.Chem.Soc.,
Chem.Comm. 1969, 1047.
- b) H.O. House, Modern Synthetic Reactions, 2. Aufl., S. 296 ff,
435 und 715, Benjamin, New York 1972.
- 49) a) G. Dittus in Methoden der organischen Chemie (Houben-
Weyl-Müller), 4. Aufl., Bd. VI/3, S. 367 ff, Thieme,
Stuttgart 1965.
- b) D. Swern, Organic Peroxides, Bd. II, S. 355 ff, John Wiley
and Sons 1971.
- 50) H.O. House und R.L. Wasson, J.Am.Chem.Soc. 78, 4398 (1956);
D. Vorländer und K. Kunze, Chem.Ber. 59, 2078 (1926).
- 51) siehe Lit.-stelle 49 b) S. 307 ff.
- 52) R.A. Budnik und J.K. Kochi, J.Org.Chem. 41, 1344 (1976).

- 53) a) H. Prinzbach, R. Keller und R. Schwesinger, *Angew. Chem.* 87, 626 (1975).
b) D. van Ende, W. Dumont und A. Krief, *Angew.Chem.* 87, 709 (1975).
- 54) S. Holand und R. Epsztein, *Synthesis* 1977, 706.
- 55) a) B.M. Trost, *Sulfur Ylides*, L.S. Melvin jr. Hrsg., S. 51, Academic Press, New York 1975.
b) A. Merz und G. Märkl, *Angew.Chem.* 85, 867 (1973);
Y. Tamura, *Synthesis* 1976, 35.
- 56) a) R.G. Carlson und N.S. Behn, *J.Org.Chem.* 33, 2069 (1968).
b) J.A. Marshall und J.J. Partridge, *J.Org.Chem.* 33, 4090 (1968).
- 57) a) M. Ballester, *Chem.Rev.* 55, 283 (1955); G. Dittus in *Lit.-stelle* 49) S. 406 ff; O. Bayer in *Methoden der organischen Chemie* (Houben-Weyl-Müller), 4. Aufl., Bd. VII/1, S. 326 ff, Thieme, Stuttgart 1954; H. Henecke, ebenda, Bd. VIII, S. 513 f, Thieme, Stuttgart 1952.
b) J. Seyden-Penne, M.C. Roux-Schmitt und A. Roux, *Tetrahedron* 26, 2649 (1970); F.W. Bachelor und R.K. Bausal, *J.Org.Chem.* 34, 3600 (1969).
- 58) G. Cainelli, *Tetrahedron* 28, 3009 (1972); M. Hamaguchi und T. Ibata, *Tetrahedron Lett.* 4475 (1974); M. Hamaguchi und T. Ibata, *Chem. Lett.* 1975, 499; - s.a. Ch.W. Martin, J.A. Landgrebe und E. Rapp, *Chem. Commun.* 1971, 1438.
- 59) G. Jones, *Org.Reactions* 15, 204 (1967).
- 60) a) H.J. Bestmann u. O. Klein, *Methoden der Organischen Chemie* (Houben-Weyl-Müller) 4. Aufl., Bd. V/1b, S. 383 ff; A.S. Arora und J.K. Ugi ebenda 872 ff; K. Reppe, ebenda, Bd. V/1d, S. 127 ff.

- 60) b) U. Schöllkopf, Neuere Methoden der präparativen organischen Chemie, Bd. III, S. 72, Verlag Chemie, Weinheim/Bergstr., 1961; L.D. Bergelson und M.M. Schemjakin, ebenda, Bd. V, S. 135, 1967; M. Schlosser und K.F. Christmann, Liebigs Ann.Chem. 708, 1 (1967).
- c) W.S. Wadsworth, Org.Reactions 25, 73 (1977).
- d) A. Loupy, K. Sogadji und J. Seyden-Penne, Synthesis 1977, 126; B. Dechamps, G. Lefebvre, A. Redjal und J. Seyden-Penne, Tetrahedron 29, 2437 (1973); G. Jones und R.F. Maisey Chem. Commun. 1968, 543.
- 61) G.B. Payne, J.Org.Chem. 25, 275 (1960).
- 62) a) L.M. Jackman und S. Sternhall, Applications of NMR-Spektroskopie in Organic Chemistry, 2. Aufl., S. 227, Pergamon Press, 1969.
- b) ebenda S. 95. c) ebenda S. 88. d) ebenda S. 228.
- 63) H. Booth, J.W. Emsley, J. Freeny und L.H. Sutcliffe, Progress in NMR-Spektroskopie, S. 180, Pergamon Press, 1969.
- 64) Lit. 62) Seite 93.
- 65) R.H. Cox, J.Org.Chem. 34, 4181 (1969).
- 66) a) W. Lüttke und A. de Meijere, Angew.Chem. 78, 544 (1966).
- b) H. Günther und D. Wendisch, ebenda, 78, 266 (1966).
- c) G.R. Mare und J.S. Martin, J.Am.Chem.Soc. 88, 5033 (1966).
- d) H. Günther, H. Klose und D. Cremer, Chem.Ber. 104, 3884 (1971); H. Günther und H. Klose, ebenda 3898.
- e) A. de Meijere und W. Lüttke, Tetrahedron 25, 2047 (1969).
- f) L.A. Carreira, Th.G. Towns und Th.B. Malloy jr., J.Am.Chem. Soc. 100, 385 (1978).
- 67) J.C. Paladine und J. Chuche, Bull.Soc.Chim.Fr. 1974, 187.

- 68) S.C. Sen-Gupta, J.Indian Chem.Soc. 17, 183, (1940);
G. Biglione, Farmaco Ed.sci. 12, 72, (1957), (Chem. Abstr.
58, 5684 (1963)).
- 69) a) E. Winterfeldt, Synthesis 1975, 617.
b) E.R.H. Walker, Chem.Soc.Rev. 5, 23 (1976).
- 70) L.F. Fieser und M. Fieser, Reagents for organic reactions,
I, S. 200 ff, John Wiley and sons 1967; G. Zweifel und
H.C. Brown, Org.Reakt. 13, 1, (1963).
- 71) E.J. Corey und J.W. Suggs, Tetrahedron Lett 1975, 2647.
- 72) H.O. House und R.L.Wasson, J.Am.Chem.Soc. 78, 4398 (1956);
D. Vorländer und K. Kunze, Chem.Ber. 59, 2078 (1926).
- 73) D.L. Coffen und D.G. Korzan, J.Org.Chem. 36, 390 (1971).
- 74) G.I. Guillanton, Bull.Soc.Chim.Fr. 1969, 2871.
- 75) F. Bourelle-Wagnier, A. Feigenbaum und J. Muzart, J.Chem.
Ed. 55, 339 (1978) und dort zit. Lit.
- 76) J. Muzart und J.P. Pete, Bull.Soc.Chim.Fr. 1973, 1376.
- 77) K.A. Kime und R.E. Sievers, Aldrichimica Acta, 10, 54 (1977)
und dort zit.Lit.
- 78) a) G.P. Newsoroff und S. Sternhell, Aust.J.Chem. 25, 1669 (1972).
b) M. Barfield, R.S. Spear und S. Sternhell, Chem.Rev. 76,
593 (1976).
- 79) J.B. Lambert und E.S. Magyar, Org.Magn.Res. 5, 403 (1973)
und dort zitierte Literatur.
- 80) P. Picard und J. Moulines, Tetrahedron, 34, 671 (1978).
- 81) R.P. Thummel und W. Nutakel, J.Org.Chem. 43, 3170 (1978).
- 82) S.H. Grover und J.B. Stothers, Can.J.Chem. 53, 589 (1975).
- 83) L. Knothe, J. Werp, J. Babsch, H. Prinzbach und H. Fritz,
Liebigs Ann.Chem. 1977, 709.
- 84) S.M. Ali, J.M. Berge, N.M. Crossland und S.M. Roberts, J.Chem.
Soc. Perkin 2 1978, 1205 und dort zitierte Literatur.

- 85) a) N. Bensei, J. Marschall und P. Weyerstahl, Tetrahedron Lett. 1976, 2293; N. Bensei, J. Höhn, H. Marschall und P. Weyerstahl, Chem.Ber. 112 2256 (1979).
- b) L.S. Stanishevskii, J.G. Tischenko. V.J. Tyvorskii und T.I. Prkota, J.Org.Chem. 1973, 1398.
- c) C.R. Poppelstone und A.M.Churau, Can.J.Chem. 51, 1223 (1973).
- 86) G.A. Olah und R.J. Spear, J.Am.Chem.Soc. 97, 1539 (1975).
- 87) E.N. Peters, J.Org.Chem. 43, 4006 (1978).
- 88) G. Wittig und G. Geissler, Liebigs Am.Chem. 580, 44 (1953).
- 89) V.G. Dryuk, Tetrahedron 32, 2855 (1976).
- 90) D.H. Williams und I. Fleming, "Spektroskopische Methoden in der organischen Chemie", S. 112, Thieme, Stuttgart 1971.
- 91) Lit. 62), S. 187.
- 92) P. Scribe, C.R. Acad.Sci. 261, 160 (1965); T.J. Batterham, NMR-Spectra of Simple Heterocycles, S. 375, Wiley-Interscience, New York 1973.
- 93) M. Karplus, J.Chem.Phys. 30, 11 (1959).
- 94) H. Günther, "NMR-Spektroskopie", S. 113, Thieme, Stuttgart 1973.
- 95) Lit.-stelle 94, S. 78; W.A. Sheppard, "The Chemistry of the cyano-groupe", S. 233, Interscience Publishers, 1970.
- 96) D.M.A. Armitage und C.L. Wilson, J.Am.Chem.Soc. 81, 2437 (1959); C.L. Wilson, ebenda 69, 3002 (1947).
- 97) a) W.G. Dauben und G.W. Schaffer, J.Org.Chem. 34, 2301 (1969); D.W. Boykin und R.E. Lutz, J.Am.Chem.Soc. 86, 5046 (1964); H. Wamhof, Chem.Ber. 105, 748 (1972).
- b) P. Scribe und J. Wiemann, Bull.Soc.Chim.Fr. 1971, 2268.
- 98) D.E. McGreer und J.W. McKinley, Can.J.Chem. 51, 1487 (1973) und dort zitierte Literatur.

- 99) H. Volkmann, Handbuch der Infrarotspektroskopie, 1. Auflage, S. 337, Verlag Chemie, Weinheim 1972.
- 100) a) D.J. Byron, G.W. Gray und R.C. Wilson, J.Chem.Soc. C, 1966, 840.
b) C.F.H. Allen, Org.Syn.Coll. Vol 4, 804 (1963) und J.Chem. Soc. 1965, 2749; W. Betz und J. Daub, Chem.Ber. 105, 1778 (1972); F.C. Schäfer und G.A. Peters, J.Org.Chem. 26, 412(1961).
- 101) E. Pretsch, Th. Clerc, J. Seibl und W. Simon, "Struktur-
aufklärung organischer Verbindungen", I 125, Springer-Verlag,
Berlin, Heidelberg, New York 1976.
- 102) Lit.-stelle 94) S. 115.
- 103) D.L. Garin, J.Org.Chem. 34, 2355 (1969).
- 104) P.G. Khazanie und E. Lee-Ruff, Can.J.Chem. 56 808 (1978).
- 105) Erste aktuelle Übersicht zu 1,5-Dipolaren Cyclisierungen:
E.C.Taylor und I.J.Turchi, Chem.Rev. 79(2), 181 (1979).
- 106) a) Dies entspricht der theoretischen Voraussage¹⁾ und ist im
Einklang mit Befunden an isoelektronischen Verbindungen^{106b)}.
b) siehe Lit.-stelle 5 b) S. 188 und Lit.-stelle 7).
- 107) Im unsubstituierten Carbonylylid beträgt die Barriere nach
Rechnungen von Hehre 58.6 kJ/mol(zitiert in Lit.-stelle 30a).
- 108) a) V.R.Sandel, S.V.McKinley und H.H.Freedman, J.Am.Chem.
Soc. 90, 4695 (1968).
b) T.B.Thompson und W.T.Ford, J.Am.Chem.Soc. 101, 5459 (1979);
s.a. G.Boche, K.Buckl, D.Martens und D.R.Schneider, Tetrahedron
Lett. 1979, 4967.
- 109) G.Boche, D.Martens und H.U.Wagner, J.Am.Chem.Soc. 98, 2668 (1976);
G.Boche und A.Bierbach, Tetrahedron Lett. 1976, 1021.
- 110) G.J.Heiszwolf, J.A.A.van Drunen und H.Kloosterziel, Rec.Trav.
Chim.Pays-Bas, 88, 1377 (1969); H.Kloosterziel und J.A.A. van
Drunen, ebenda 87, 1025 (1968).

- 111) R.B. Bates, D.W. Gosselink und J.A. Kaczynski, Tetrahedron Lett. 1967, 205.
- 112) H. Kloosterziel und J.A.A. van Drunen, Rec. Trav.Chim. Pays-Bas 89, 270 (1970).
- 113) W.Eberbach und U. Trostmann, in Vorbereitung.
- 114) K.L.M. Stanley, J.Dingwall, J.T. Sharp und T.W. Naisby, J.Chem.Soc. Perkin Trans. 1 1979, 1433; J.T. Sharp, R.H. Findlay und P.B. Thorogood, J.Chem.Soc. Perkin Trans 1 1975, 102.
- 115) abgeschätzter Wert: Lit.-stelle 32) S. 91.
- 116) W. Eberbach, G. König und U. Trostmann, Tetrahedron Lett. 1979, 4649.
- 117) z.B.: R. Huisgen, J.Org.Chem. 33, 2291 (1968).
- 118) R.J. Crawford, S.B. Lutener und R.D. Cockroft, Can.J.Chem. 54, 3364 (1976).
- 119) R.J. Crawford, V. Vukov und H. Tokunaga, Can.J.Chem. 51, 3718 (1973); V. Vukov und R.J. Crawford, ebenda 53, 1367 (1975).
- 120) E.N. Marvell und C. Lin, J.Am.Chem.Soc. 100, 877 (1978).
- 121) H. Wollweber, Diels-Alder-Reaktion, Thieme, Stuttgart 1972.
- 122) a) J. Sauer, Angew. Chem. 78, 233 (1966);
b) ebenda 79, 76 (1967).
- 123) W. Oppolzer, Angew.Chem. 89, 10 (1977).
- 124) L.J. Smith, Chem.Rev. 23, 193 (1938).
- 125) a) R. Huisgen, Angew.Chem. 75, 604 (1963); ebenda, S. 742 ff.
b) J.Org.Chem. 41, 403 (1976).
c) Lit.-stelle 117).
- 126) A. Padwa, Angew.Chem. 88, 131 (1976).
- 127) A. Padwa und H. Ku, J.Org.Chem. 44, 255 (1979).
- 128) W. Eberbach, J. Brokatzky und H. Fritz, Angew.Chem. 92, 48 (1980).

- 129) R. Huisgen, Angew.Chem. 80, 329 (1968).
- 130) siehe G. König in Lit.-stelle 45b).
- 131) a) M. Barfield, R.J. Spear und S. Sternhell, J.Am.Chem.Soc. 97, 5160 (1975); H. Günther, Chem.Rev. 77, 599 (1977).
- b) K. Bungl, R. Huisgen, R. Raab und H. Stangl, Chem.Ber. 105, 1279 (1972).
- 132) **siehe** Lit.-stelle 32).
- 133) Ähnliche Ergebnisse wurden bei dynamischen NMR-Untersuchungen mit 3-Methylen-1-oxaspiro [4.5] decan-2-onen erhalten: D.J. O'Donnell, K. Ramalingam und K.D. Berlin, J.Org.Chem. 43, 4259 (1978); vgl. auch Lit.-stelle 80).
- 134) A.C. Oehlschlager, A.S. Yim und M.H. Akhtar, Can.J.Chem. 56, 273 (1978).
- 135) K. Hsu, R.J. Buenker und S.D. Peyerimhoff, J.Am.Chem.Soc. 93, 2117 (1971).
- 136) A. Dahmen und R. Huisgen, Tetrahedron lett. 1969, 1465.
- 137) G.H. Doorakian und H.H. Freedman, J.Am.Chem.Soc. 90, 5310 und 6896 (1968).
- 138) Lit.-stelle 125a) S. 742 ff.
- 139) V. Markowski, "Elektrocyclische Ringöffnung von Oxiranen zu Carbonylyliden", Dissertation, München 1974.
- 140) P. Eberhard und R. Huisgen, Tetrahedron Lett. 1971, 4337; R. Huisgen und P. Eberhard, ebenda 1971, 4343.
- 141) K. Alder und M. Schumacher, Liebigs Ann.Chem. 571, 87 (1951).
- 142) K.N. Houk, J.Sims, C.R. Watts und L.J. Luskus, J.Am.Chem. Soc. 95, 7301 (1973).
- 143) R. Huisgen, R. Grashey, J. Hauck und H. Seidl, Chem.Ber. 101, 2548 (1968).
- 144) J.M. Mellor und C.F. Webb, J.Chem.Soc., Perkin Trans 2 1974, 26.

- 145) J.R. Neff, R.R. Gruetzmacher und J.E. Nordlander, J.Org. Chem. 39, 3814 (1974).
- 146) T. Schmitt, "Zur Stereochemie sigmatroper Kohlenstoffverschiebungen", Dissertation, Bochum 1972; diese Arbeit wurde uns jedoch erst Ende 1975 als Zitat 28) in Lit.-stelle 189a) bekannt.
- 147) neueste Übersicht: E.M. Mil'vitskaya, A.V. Tarakanova und A.F. Plate, Russ.Chem.Rev. 45, 469 (1976); N.P. Neureiter, J.Org.Chem. 24, 2044 (1959).
- 148) a) E.J. Corey und S.W. Walinsky, J.Am.Chem.Soc. 94, 8932 (1972).
b) B.M. Trost und M.J. Bogdanowicz, J.Am.Chem.Soc. 95, 5311 (1973).
c) S.A. Monti, F.G. Cowherd und T.W. McAninde, J.Org.Chem. 40, 858 (1975).
d) B.M. Trost und D.E. Keeley, J.Am.Chem.Soc. 98, 248 (1976).
e) E.J. Corey und R.H. Wollenberg, J.Org.Chem. 40, 2265 (1975).
f) E. Piers, Ch.K. Lau und J. Nagakura, Tetrahedron Lett. 1976, 3233 und 3237.
- 149) a) R. Clarkson in "Progress in Organic Chemistry" (Herausgeber: W. Carruthers und J.K. Sutherland), Bd. 8, S. 1 ff, Butterworths, London 1973.
b) F. Sakan, H. Hashimoto und A. Ichihara, Tetrahedron Lett. 1971, 3703; F.W. Comer, F.Me. Capra, I.H. Quresi und A.J. Scott, Tetrahedron 23, 4761 (1967).
c) D.G. Martin, G. Stomps, S. Mizsak, D.J. Duchamps und C.D. Chidester, Tetrahedron Lett. 1970, 4901; S. Takeudu, Y. Ogawa und H. Jonehara, Tetrahedron Lett. 1969, 2737.
d) J.E. Mc Murry und T.E. Glass, Tetrahedron Lett. 1971, 2575; J.E. Mc Murry und J. Melton, J.Am.Chem.Soc. 93, 5309 (1971); G. Büchi und B. Egger, J.Org.Chem. 36, 2021 (1971).

- 149) e) J.A. Marshall, W.F. Huffmann und J.A. Ruth, J.Am.Chem. Soc. 94, 4691 (1972); J.A. Marshall und A.E. Greene, J.Org.Chem. 37, 982 (1972).
- 150) a) S. Sarel, Acc.Chem.Res. 11, 204 (1978); R.Ben-Shoshan und S. Sarel, Chem.Comm. 883 (1969); S.Sarel, R. Ben-Shoshan und B. Kirson, J.Am.Chem.Soc. 87, 2517 (1965); R. Victor, R. Ben-Shoshan und S. Sarel, Tetrahedron Lett. 1970, 4253; C.H. De Puy, V.M. Kobal und D.H. Gibson, J.Organomet. Chem. 13, 266 (1968); R. Aumann, ebenda 49, C 29 (1973); R. Aumann, J.Am.Chem.Soc. 96, 2631 (1974); S. Sarel, A. Felzenstein, R. Victor und J. Yovell, J.Chem. Soc., Chem. Commun. 1974, 1025.
- b) R.G. Miller und P.A. Pinke, J.Am.Chem.Soc. 90, 4500 (1968); R.G. Miller, P.A. Pinke, R.D. Stauffer und H.J. Golden, J.Organomet.Chem. 29, C 42 (1971); P.A. Pinke, R.D. Stauffer und R.G. Miller, J.Am.Chem.Soc. 96, 4229 (1974); K.W. Barnett, J.Organomet.Chem. 142, 211 und 225 (1977).
- c) R. Grigg, R. Hayes und A. Sweeney, Chem.Comm. 1971, 1248.
- d) V. Aris, J.M. Brown und B.F. Golding, J.Chem.Soc., Chem. Commun. 1972, 1206; V. Aris, J.M. Brown, J.A. Conneely, B.T. Golding und D.H. Williamson, J.Chem.Soc. Perkin Trans 2 1975, 4.
- e) R.G. Salomon, M.F. Salomon und J.L.C. Kachinski, J.Am.Chem. Soc. 99, 1043 (1977).
- f) M.F. Salomon und R.G. Salomon, J.Chem.Soc., Chem.Comm. 1976, 89; H.W. Voigt und J.A. Roth, J.Catalys. 33, 91 (1974); R.A. Russell, R.E. Wingard und L.A. Paquette, J.Am.Chem. Soc. 96, 7483 (1974); K.W. Barnett, D.L. Beach, D.L. Garin und L.A. Kaempfe, ebenda 96, 7129 (1974).

- 151) a) A. Burger und W.L. Yost, J.Am.Chem.Soc. 70, 2198 (1948);
L.Gattermann und H. Wieland, Die Praxis des Organischen
Chemikers, 41. Aufl., S. 241, Walter De Gruyter u. Co,
Berlin 1962; E.B. Womack und A.B. Nelson, Org.Synth., Coll.
Vol. III, S. 292 f.
- b) C. Dupin und R. Fraisse-Jullien, Bull.Soc.Chim.Fr. 1964, 1993.
- c) T. Aratani, Y. Nakanisi und H. Nozaki, Tetrahedron 26, 1675
(1970); M. Julia, S. Julia und B. Bémont, Bull.Soc.Chim.Fr.
1960, 304.
- d) R. Ya Levina, U. Ji Hsein, A.S. Kozmin, Zh.A. Lysenko und
J.G. Bolesov, J.Org.Chem. of the USSR, 13, 58 (1977);
J.G. Bolesov, Wu Ying Sen, Zh.A. Lysenko und R. Ya Levina,
ebenda 5, 371 (1969).
- 152) J.M. Denis, C. Girard und J.M. Conia, Synthesis 1972, 549.
- 153) U. Mende, B. Radüchel, W.S. Kuballa und H. Vorbrüggen,
Tetrahedron Lett. 1975, 629; B. Radüchel, U. Mende, G. Cleve,
G.A. Hoger und H. Vorbrüggen, ebenda, 633.
- 154) H.G. Lehmann, H. Müller und R. Wiechert, Chem.Ber. 98,
1470 (1965); E.J. Corey und M. Chaykovsky, J.Am.Chem.
Soc., 87, 1353 (1965).
- 155) Siehe Lit.-stelle 90 .
- 156) R. Ya. Levina, U. Ii Hsein, A.S. Koz'min, Zh.A. Lysenko
und I.G. Bolesov, J.Org.Chem. of USSR, 13, 58 (1977).
- 157) O. Isler, H. Guttmann, M. Montaphon, R. Ruegg, G. Ryser
und P. Zeller, Helv.Chim.Acta 40, 1242 (1957).
- 158) siehe Lit.-stelle 94) S. 113 und 115.
- 159) H. Günther, Tetrahedron Lett. 1970, 5173.
- 160) R. Hoffmann, Tetrahedron Lett. 1970, 2907.
- 161) A.D. Walsh, Trans.Faraday Soc. 45, 179 (1949).

- 162) a) M.J. Jorgenson und T. Leung, J.Am.Chem.Soc. 90, 3769 (1968).
b) siehe auch Lit.-stelle 27) in 162a).
c) C.U. Pittmann und C.A. Olah, J.Am.Chem.Soc. 87, 2998 (1965).
- 163) vgl. L.S. Bartell und J.P. Guillory, J.Chem.Phys. 43, 647 (1965).
- 164) W.S. Wadsworth jr. und W.D. Emmons, Org.Synth., Bd. V, S.347.
- 165) M.J. Jorgenson, J.Am.Chem.Soc. 91, 6432 (1969).
- 166) Lit.-stelle 101) I 35.
- 167) M. Charton, "The Chemistry of Alkenes", J. Zabicky, Ed.Interscience, New York 1970, Kap. 10, S. 511 ff und dort zitierte Literatur.
- 168) S. Sarel und E. Breuer, J.Am.Chem.Soc., 81, 6522 (1959).
- 169) D.J. Pasto und A. Fu-Tai-Chen, Tetrahedron Lett. 1973, 713.
- 170) S. Sarel, A. Felzenstein und J. Yovell, J.Chem.Soc., Chem.Comm., 1973, 859; ebenda 1974, 753.
- 171) J.E. Baldwin und R.K. Pinschmidt jr., Tetrahedron Lett. 1971, 935.
- 172) S.R. Tanny und F.W. Fowler, J.Org.Chem. 39, 2715 (1974); F.W. Fowler, Angew.Chem. 83, 148 (1971).
- 173) S. Sarel, A. Felzenstein und J. Yovell, Tetrahedron Lett. 1976, 451.
- 174) F. Effenberger und W. Podszun, Angew.Chem. 81, 1046 (1969).
- 175) S. Nishida, J. Moritani und T. Teraji, Chem.Comm. 1970, 501.
- 176) A. Felzenstein, S. Sarel und J. Yovell, J.Chem.Soc. 1975, 918.
- 177) M. Langbeheim und S. Sarel Tetrahedron Lett. 1978, 1219.
- 178) S. Nishida, Angew.Chem., 84, 309 (1972).
- 179) E.N. Marvell und C. Lin, Tetrahedron Lett., 1973, 2679.
- 180) N. Shimizu, S. Ishizuka, T. Tsuji und S. Nishida, Chem. Lett. 1975, 751; N. Shimizu und S. Nishida, J.Am.Chem. Soc. 99, 5972 (1977).

- 181) a) L.T. Scott und W.R. Brunsvold, J.Chem.Soc., Chem. Commun. 1978, 633, b) siehe Lit.-stelle 192 a)
- 182) Die Bildungsenthalpie des Vinylcyclopropans ergibt sich aus Gruppenäquivalenten (ΔH_f° (g) = 125 kJ/mol); bei der experimentellen Bestimmung der Bildungsenthalpie des Cyklopentens mißt man ΔH_f° (g) = 34.3 kJ/mol ¹⁸³⁾.
- 183) Siehe Lit.-stelle 5 in Zitat 189).
- 184) a) W. von E.Doering und J.B. Lambert, Tetrahedron 19, 1989 (1963); W. von E.Doering und E.K.G. Schmidt, Tetrahedron 27, 2005(1971).
b) R.J. Ellis und H.M. Frey, J.Chem.Soc., A, 553 (1966); W. von E.Doering und W.R. Roth, Angew.Chem. 75, 27 (1963).
- 185) F.T. Bond und L. Scerbo, Tetrahedron Lett. 1968, 2789;
W.R. Roth und A. Friedrich, ebenda 1969, 2607; J. Meinwald und H. Tsaruta, J.Am.Chem.Soc. 91, 5877 (1969); S. Masamune, S. Takada, N. Nakatsuka, R. Vukov und E.N. Cain, ebenda 91, 4322 (1969); H.M. Frey, R.G. Hopkins, H.E. O'Neal und F.T. Bond, Chem.Comm. 1969, 1069.
- 186) a) E. Vogel Angew.Chem. 72, 21 (1960).
b) C.G. Overberger und A.E. Borchert, J.Am.Chem.Soc. 82, 1007 und 4891 (1960).
c) M.C. Flowers und H.M. Frey, J.Chem.Soc. 1961, 3547.
d) C.A. Wellington, J.phys.Chem. 66, 1671 (1962).
- 187) a) R.J. Ellis und H.M. Frey, J.Chem. Soc. 1964, 4188.
b) A.D. Ketley, J.L. McClanahan und L.P. Fischer, J.Org.Chem. 30, 1695 (1965).
c) C.S. Elliott und H.M. Frey, J.Chem.Soc., A, 1965, 345.
d) C.S. Elliott und H.M.Frey, J.Chem.Soc., Phys.Sec. 1966, 553.
e) Übersicht: H.M. Frey und R. Walsh, Chem.Rev. 69, 103 (1969).

- 188) a) H.M. Frey und A. Krantz, J.Chem.Soc. A, 1969, 1159.
b) R.J.Ellis und H.M. Frey, J.Chem.Soc. 1964, 959.
c) B. Crzybowska, J.H. Knox und A.F. Trotman - Diekenson, J.Chem.Soc. 1961, 4402; H.M. Frey, Trans.Faraday Soc., 58, Teil 1, 516 (1962); H.E. O'Neal und S.W. Benson, J.Phys.Chem. 72, 1866 (1968).
d) M.R. Willcott III und V.H. Cargle, J.Am.Chem.Soc. 89, 723 (1967); 91, 4310 (1969).
- 189) a) W. von E.Doering und K. Sachdev, J.Am.Chem.Soc. 97, 5512(1975).
b) dieselben, ebenda, 96, 1168 (1974).
- 190) R.J. Crawford und D.M. Cameron, Can.J.Chem. 45, 691 (1967);
M. Schneider und J. Merz, Tetrahedron Lett 1974, 1995.
- 191) J.M. Simpson und H.G. Richey jr., Tetrahedron Lett. 1973, 2545.
- 192) a) A.B. Chmurny und D.J. Cram, J.Am.Chem.Soc. 95, 4237 (1973).
b) W.L. Carter und R.G. Bergmann, J.Am.Chem.Soc. 90, 7344(1968);
R.G. Bergmann und W.L. Carter, J.Am.Chem.Soc. 91, 7411(1969).
- 193) G.S. Hammond, J.Am.Chem.Soc. 77, 334 (1955).
- 194) P.H. Mazzochi und H.J. Tamburin, J.Am.Chem.Soc. 97, 555(1975); ebenda, 92, 7220 (1970).
- 195) J.S. Swenton und A. Wexler, J.Am.Chem.Soc. 93, 3066 (1971);
J.S. Swenton, A.R. Grumrine und T.J. Walker, J.Am.Chem. Soc. 92, 1406 (1970).
- 196) J.G. Bolesov, U. Ji Sein, A.S. Koz'min und R.Y. Levina, J.Org.Chem. of USSR, 5, 1655 (1969).
- 197) G.D. Andrews und J.E. Baldwin, J.Am.Chem.Soc. 98, 6705 (1976).
- 198) a) J.A. Berson, Acc.Chem.Res. 5, 406 (1972).
b) J.A. Berson und P.B. Derwan, J.Am.Chem.Soc., 95, 269 (1973).
- 199) M.J.S. Dewar, G.J. Fonken, S. Kirschner und D.E. Minter, J.Am.Chem.Soc. 97, 6750 (1975).

- 200) W.R. Roth und H. König, Liebigs Ann.Chem. 688, 28 (1965).
- 201) Errechnet mit den Werten aus Lit.-stelle 120) und 191).
- 202) F.T. Smith, J.Chem.Phys. 29, 235 (1958).
- 203) a) R. Hoffmann, J.Am.Chem.Soc. 90, 1475 (1968).
b) A.K.Q. Siu, W.M. St.John III und E.F. Hayes, J.Am.Chem. Soc. 92, 7249 (1970).
c) P.J. Hay, W.J. Hunt und W.A. Goddard II, J.Am.Chem.Soc. 94, 638 (1972).
d) J.J. Gajewski, R.J. Weber und M.J.Chang, J.Am.Chem.Soc. 101, 2100 (1979).
- 204) J.A. Berson und J.M. Balquist, J.Am.Chem. Soc. 90, 7343 (1968).
- 205) J.A. Berson, L.D. Pederson und B.K. Carpenter, J.Am.Chem. Soc. 98, 122 (1976).
- 206) R.J. Crawford und T.R. Lynch, Can.J.Chem. 46, 1457 (1968).
- 207) a) T.S. Chambers und G.B. Kistiakowsky, J.Am.Chem.Soc. 56, 399 (1934).
b) S.W. Benson, J.Chem.Phys. 34, 521 (1961).
c) H.E. O'Neal und S.W. Benson, J.Phys.Chem. 72, 1866 (1968);
Int.J.Chem.Kinet. 2, 423 (1970).
d) S.W. Benson und H.E. O'Neal, "Kinetic Data on Gas Phase Unimolecular Reactions", U.S. Department of Commerce, National Bureau of Standard, 1970.
e) S.W. Benson, "Thermochemical Kinetics", Wiley, New York, N.Y., 1971, S. 83.
f) S.W. Benson und O.S. Nangia, J.Chem.Phys. 38, 18 (1963).
- 208) a) S. Sarel, J. Yovell und M. Sarel-Imber, Angew.Chem. 80, 592 (1968);
b) A.J. Berlin, L.P. Fischer und A.D. Ketley, Chem.and Ind. 1965, 509.
c) Lit.-stelle 62) in 208a).

- 209) C.S. Elliott und H.M. Frey, J.Chem.Soc. 1965, 4289.
- 210) C. Walling und W. Thaler, J.Chem.Soc. 83, 3877 (1961);
H.E. O'Neal und S.W. Benson, J.Phys.Chem. 72, 1866 (1968);
W.v.E.Doering und W.R. Roth, Tetrahedron 18, 715 (1963).
- 211) A.D. Ketley, A.J. Berlin, E. Gorman und L.P. Fischer,
J.Org.Chem. 31, 305 (1966).
- 212) P.H. Mazzocchi und R.C. Ladenson, Chem.Comm. 1970, 469.
- 213) a) R.S. Cooke, Chem.Comm. 1970, 454.
b) J. Meinwald und G.W. Smith, J.Am.Chem.Soc. 89, 4923 (1967).
c) H. Kristinson und G.H. Hammond, J.Am.Chem.Soc. 89, 5970 (1967).
- 214) L.A. Paquette, G.V. Meehan und R.F. Eizember, Tetrahedron
Lett. 1969, 999; P.J. Kropp, J.Am.Chem.Soc. 89, 1126 (1967);
H. Prinzbach, H. Hagemann, J.H. Hartenstein und R. Kitzing,
Chem.Ber. 98, 2201 (1965).
- 215) J.Ehrenfreund, Y.Gaoni und O. Jeger, Helv.Chim.Acta 57,
2704 (1974); A.P.Alder, H.R. Wolf und O. Jeger, Helv.Chim.
Acta 61, 2681 (1978).

Lebenslauf

- 29.5.1947 Wilhelm Heinrich Seiler, geboren in Spaichingen als Sohn des Braumeisters Adolf Seiler und dessen Ehefrau Theresia, geb. Hagen
- 1954-1958 Besuch der Grundschule in Spaichingen
- 1958-1964 Besuch des Progymnasiums in Spaichingen
- 1964-1966 Besuch des Leibniz-Gymnasiums in Rottweil am Neckar
- 13.10.1966 Reifeprüfung
- 1.1.1967-31.12.1968 Wehrdienst
- 1.4.1969 Beginn des Studiums der Biologie und Chemie für das Höhere Lehramt an der Albert-Ludwig-Universität in Freiburg i.Br.
- April 1971 Zwischenprüfung
- 26.6.1973 1. Staatsexamensprüfung im Fach Chemie
- Okt. 1973-April 1974 Staatsexamensarbeit (Chemie) unter der Leitung von Univ.-Doz. Dr. W. Eberbach
- 26.6.1974 1. Staatsexamensprüfung im Fach Biologie
- Sept. 1974-März 1975 Wiss. Hilfskraft im Anorganischen Praktikum für Studenten des Lehramts Chemie. In dieser Zeit habe ich ergänzende Untersuchungen zur Thematik der Staatsexamensarbeit durchgeführt.
- April 1975-Sept. 1978 Durchführung der präparativen Arbeiten zur vorliegenden Dissertation. In dieser Zeit war ich zeitweise (1977) als wissenschaftliche Hilfskraft im Organischen Praktikum für Studenten des Lehramts Chemie eingesetzt.
- Ab 5.2.1979 Stud.-ref. am Seminar für Erziehung und Didaktik in der Schule in Rottweil am Neckar. In dieser Zeit fertigte ich vom 1.11.1979-1.2.1980 die Zulassungsarbeit zum 2. Staatsexamen an und legte am 21.2.1980 die Prüfungen in Allgemeiner Erziehungswissenschaft und in den Fachdidaktiken der Biologie und Chemie ab. Die schulpraktischen Prüfungen wurden im April und Mai 1980 abgeschlossen.

